TERMODINAMICA FENOMENOLOGICĂ

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMINE

TERMODINAMICA FENOMENOLOGICA

BAZELE FIZICII MODERNE

apare sub conducerea unui colectiv redacțional din care fac parte academician ŞERBAN ŢIŢEICA, VALER NOVACU, membru corespondent al Academiei R.P.R., prof. TEOFIL T. VESCAN (redactor responsabil), prof. MIRCEA DRĂGANU şi conf. ZOLTÁN GÁBOS.

Lucrarea va cuprinde inițial patru volume :

Fundamentele mecanicii
Termodinamica fenomenologică
-Electricitatea și teoria relativității
Atomi, nuclee și particule elementare

C. Tonzea
Iași 1960

BAZELE FIZICII MODERNE

TERMODINAMICA FENOMENOLOGICĂ

de

conf. ZOLTÁN GÁBOS

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
1959

PREFAȚĂ

Termodinamica este un capitol de sine stătător al fizicii clasice-fenomenologice-macroscopice și studiază stările de echilibru ale sistemelor fizico-chimice, ținînd seamă în special de rolul fenomenelor termice în studiul proceselor care conduc la stabilirea stărilor de echilibru. Rezultatele esențiale ale acestei teorii fenomenologice nu se pot înțelege astăzi fără cunoașterea metodelor mecanicii statistice, dar totuși, întreaga structură a termodinamicii se poate prezenta aproape axiomatic, așa cum a arătat C. Carathéodory (Math. Ann., **67**, *355 (1909)) și T. Ehrenfest-Afanassjewa (Zts.f.Phys.,* **33**, *933 (1925);* **34**, *638 (1925)).*

În Handbuch der Physik, *apărută sub redacția lui H. Geiger și K. Scheel (vol. IX, Berlin, 1926), se găsește o minunată prezentare a teoriilor asupra căldurii, deși în unele privințe această lucrare este depășită, mai ales în ceea ce privește aplicațiile. Ediția recentă, redactată de S. Flügge (vol. III 2, 1959), cuprinde o prezentare completă a acestor teorii datorită lui E. A. Guggenheim.*

În Handbuch der Experimentalphysik, *apărută sub redacția lui W. Wien și F. Harms (vol. VIII, partea I și II, Leipzig, 1929), aplicațiile sînt tratate foarte bine, deși lipsesc cele din domeniul chimiei și unele mai recente, menționate doar în lucrarea lui M. H. Carapetianț* (Termodinamica chimică, *Ed. tehnică, București, 1953).*

Esența termodinamicii o constituie trei principii fundamentale:

I. Principiul întîi al transformării și conservării energiei (enunțat sub o formă specială pentru necesitățile termodinamicii).

II. Principiul al doilea , sau principiul entropiei, cunoscut adesea în cazul particular al teoremei lui Carnot.

III. Principiul al treilea (teorema lui Nernst).

Considerăm că pentru principiul întîi al termodinamicii, lucrarea fundamentală a fost aceea a lui Robert Julius Mayer (Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, *1842), după ce precursori vrednici (Lomonosov și Joule) au deschis drumul spre aceste cercetări, alături de o pleiadă întreagă de savanți, care au căutat legătura dintre căldură și lucrul mecanic.*

Principiul întîi este un principiu experimental, recunoscut de toată lumea. Imposibilitatea unui perpetuum mobile de speța întîia, *adică a unei mașini care să furnizeze lucru mecanic fără să consume energie din altă parte, decurge din acest principiu și îl justifică pe deplin.*

În forma sa inițială, principiul al doilea al termodinamicii a fost enunțat de Léonard Sadi Carnot în lucrarea sa fundamentală: Réflections sur la puissance motrice du feu *(Paris, 1824). Noțiunea de* entropie *a fost introdusă de Clausius (1865), care indicase formularea cea mai generală a principiului al doilea cu mult înainte (1850). Principiul al doilea se bazează pe* imposibilitatea unui perpetuum mobile de speța a doua, *adică pe imposibilitatea existenței unei mașini care să transforme căldura în lucru mecanic, prin utilizarea unei singure surse termice. În fizica statistică se va vedea că acest principiu are un caracter statistic și că în microcosmos nu este exclusă existența unei transformări spontane interioare, prin care energia unui sistem monotermic să se acumuleze asupra unei singure particule.*

Problema fluctuațiilor va arăta cu această ocazie posibilitatea ca acest principiu să nu se aplice în microcosmos, adică în lumea atomilor și moleculei.

Mai amintim că prin aplicarea greșită a principiului al doilea, unii cercetători (Clausius și L. Kelvin) au ajuns la concluzia, susținută în deceniul al IV-lea al secolului nostru și de către Jeans, că Universul se poate anihila prin degradarea progresivă a energiei mecanice, care s-ar transforma tot mai mult în energie termică, Universul uniformizîndu-se în cele din urmă prin omogeneizarea energiilor termice ale părților sale. Dar universul fizic nefiind un sistem închis și finit, această moarte termică a sa nu este posibilă, deoarece nu i se poate aplica principiul entropiei. Această problemă va fi însă ceva mai larg dezbătută în alt volum din seria „Bazele fizicii moderne", în capitolele cu privire la cosmologie și cosmogonie.

Principiul al treilea a fost formulat de către Nernst sub diferite forme, dar Planck a indicat forma folosită: entropia este nulă la zero absolut. *Mai nou se formulează un „principiu nul" care precede principiul întîi și care stabilește că oricărei interacțiuni termodinamice îi corespunde o proprietate (un parametru empiric de intensitate), care trebuie să aibă aceeași semnificație (valoare) cînd cele două sisteme termodinamice sînt în echilibru, aceasta fiind și condiția echilibrului.*

În lucrarea noastră, desigur, nu vom putea cuprinde toate aspectele termodinamicii fenomenologice și ale aplicațiilor sale, dar ne-am străduit să tratăm problemele fundamentale ale acestei discipline, în conformitate cu caracterul tratatului nostru. Bibliografia amănunțită, indicată la sfîrșitul fiecărui capitol, va permite oricui să adîncească unele probleme speciale.

Conf. Zoltán Gábos a căutat să prezinte un material modern, iar acad. Șerban Țițeica a ajutat în mod substanțial la revizuirea textului.

Mulțumim pe această cale asist. Deutsch V. Rudolf, care a alcătuit bibliografia lucrării și redact. D. Boicescu pentru grija arătată în cursul editării.

T. T. VESCAN

TABLA DE MATERII

Pag.

Introducere 13

CAPITOLUL I

PRINCIPIUL ÎNTÎI AL TERMODINAMICII

§ 1. 1. Parametrii de stare 15
§ 1. 2. Energia internă. Efectele mecanic, termic, electromagnetic. Izolări . . 16
§ 1. 3. Condițiile de echilibru pentru izolarea adiabatică și diatermică. Temperatura empirică 16
§ 1. 4. Termometrie 18
§ 1. 5. Ecuații de stare 19
§ 1. 6. Clasificarea proceselor termodinamice 21
§ 1. 7. Schimbul de energie prin efectele mecanic, termic, electric și magnetic în cazul proceselor cvasistatice-reversibile 22
§ 1. 8. Principiul întîi al termodinamicii 24
§ 1. 9. Formularea principiului întîi al termodinamicii pentru procesele în care parametrii de stare suferă variații finite 25
§ 1.10. Constante de material 27
§ 1.11. Relații între constantele de material 29
§ 1.12. Dependența energiei interne de temperatură la volum constant. Dependența entalpiei de temperatură la presiune constantă 31
§ 1.13. Procese reversibile finite. Clasificarea acestor procese 32
§ 1.14. Entropia empirică a unui corp termodinamic 34

CAPITOLUL II

PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

§ 2. 1. Entropia empirică a unui sistem în echilibru termodinamic 37
§ 2. 2. Entropia absolută și temperatura absolută 39
§ 2. 3. Entropia absolută a unui gaz perfect 41
§ 2. 4. Determinarea empirică a funcțiilor U, S și T 42
§ 2. 5. Determinarea funcțiilor T, S și U pentru un gaz perfect 43
§ 2. 6. Invarianța lui T, U și S 44
§ 2. 7. O altă metodă pentru a introduce funcțiile de entropie absolută și temperatură absolută 46
§ 2. 8. Procese ciclice. Posibilitatea de a transforma mișcarea mecanică în mișcare termică și mișcarea termică în mișcare mecanică cu ajutorul proceselor ciclice 47
§ 2. 9. Randamentul mașinilor termice cu funcționare periodică 50

Pag.

§ 2.10. Variaţia entropiei la procese adiabatice-ireversibile 57
§ 2.11. Echilibrul unui rezervor cu un corp 59
§ 2.12. Relaţii fundamentale referitoare la funcţiile F şi G 61
§ 2.13. Formularea principiului al doilea al termodinamicii 61

CAPITOLUL III

APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ŞI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA CORPUL TERMODINAMIC FĂRĂ REACŢIE CHIMICĂ

§ 3. 1. Relaţii între parametrii de stare şi constantele de material ale corpului termodinamic 63
§ 3. 2. Efectul Joule-Thomson 64
§ 3. 3. Efectul izotermic Joule-Thomson 67
§ 3. 4. Compresibilitatea gazelor. 68
§ 3. 5. Dependenţa fugacităţii de presiune şi temperatură 71
§ 3. 6. Starea standard. 71
§ 3. 7. Aplicarea principiilor întîi şi al doilea ale termodinamicii la studiul radiaţiei de echilibru 73
§ 3. 8. Aplicarea principiilor întîi şi al doilea ale termodinamicii la corpurile dielectrice 75
§ 3. 9. Procese izotermice şi adiabatice în cazul corpurilor dielectrice 77
§ 3.10. Aplicarea principiilor întîi şi al doilea ale termodinamicii la corpurile paramagnetice 79
§ 3.11. Inegalităţi termodinamice referitoare la starea de echilibru a sistemului format dintr-un rezervor şi un corp fără reacţie chimică. În sistem pot avea loc numai efecte mecanice şi termice. Primul principiu al lui Le Chatelier-Braun 80
§ 3.12. Al doilea principiu al lui Le Chatelier-Braun 83
§ 3.13. Dependenţa parametrilor de stare de compoziţie 86
§ 3.14. Ecuaţia Gibbs-Duhem 88
§ 3.15. O metodă pentru determinarea mărimilor termodinamice parţiale . . . 90
§ 3.16. Relaţii referitoare la mărimile termodinamice parţiale 91
§ 3.17. Mărimi molare aparente 92
§ 3.18. Variaţia parametrilor de stare în procesul de amestecare 92
§ 3.19. Fugacitatea. 94
§ 3.20. Activitatea 96
§ 3.21. Coeficienţi de activitate raţionali 97
§ 3.22. Dependenţa activităţii şi a coeficientului de activitate de presiune şi de temperatură 99

CAPITOLUL IV

APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ŞI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA REACŢIILE CHIMICE

§ 4. 1. Reacţii de gaze. 102
§ 4. 2. Dependenţa constantei de echilibru de presiune şi de temperatură . . 104
§ 4. 3. Calcularea constantei de echilibru a unei reacţii din constantele de echilibru ale altor reacţii 106
§ 4. 4. Efectul termic al reacţiei 107
§ 4. 5. Legea lui Hess. Legea lui Kirchhoff 108
§ 4. 6. Studiul echilibrului la presiune mică 112
§ 4. 7. Randamentul reacţiilor chimice 113
§ 4. 8. Randamentul reacţiei chimice care decurge în condiţii adiabatice. Efectul piromeric 117
§ 4. 9. Randamentul reacţiei chimice care decurge la volum constant 118
§ 4.10. Echilibrul în sistemele chimice complexe 118

Pag.

§ 4.11. Aplicații 119
§ 4.12. Principiul lui Le Chatelier-Braun pentru cazul reacțiilor chimice . . . 121
§ 4.13. Reacții în soluție 122

CAPITOLUL V

APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ȘI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA SISTEME CU UN SINGUR COMPONENT

§ 5. 1. Ecuația Clausius-Clapeyron. 125
§ 5. 2. Aplicarea ecuației Clausius-Clapeyron la echilibrul lichid-vapori . . . 126
§ 5. 3. Echilibrul lichid-solid 128
§ 5. 4. Echilibrul solid-vapori 129
§ 5. 5. Transformarea reciprocă a formelor alotropice 129
§ 5. 6. Diagrame de fază 130
§ 5. 7. Dependența căldurilor de transformare de temperatură. Capacitatea calorică a vaporilor saturați 133
§ 5. 8. Teoria termodinamică a electrostricțiunii 135
§ 5. 9. Fenomene critice 136
§ 5.10. Inegalități termodinamice pentru punctul critic 139
§ 5.11. Însușirile materiei în apropierea stării critice 140
§ 5.12. Teorema stărilor corespondente 141
§ 5.13. Însemnătatea teoremei stărilor corespondente 142
§ 5.14. Transformări de fază de ordinul al doilea 146
§ 5.15. Studiul unor cazuri speciale de transformare de fază de ordinul al doilea 148

CAPITOTLUL VI

SISTEME BIFAZICE CU DOI COMPONENȚI

§ 6. 1. Condițiile de echilibru pentru sistemele cu mai multe faze și mai mulți componenți. În sistem nu au loc reacții chimice 153
§ 6. 2. Regula fazelor 154
§ 6. 3. Ecuațiile generale ale legii deplasării echilibrului pentru un sistem cu două faze și doi componenți 155
§ 6. 4. Regula pîrghiilor 156
§ 6. 5. Fenomene critice în cazul sistemelor bifazice cu doi componenți. . . . 157

TEORIA SOLUȚIILOR DILUATE

§ 6. 6. Coborîrea tensiunii de vapori. 160
§ 6. 7. Ridicarea punctului de fierbere și coborîrea punctului de congelare pentru amestecuri lichide 161
§ 6. 8. Folosirea măsurătorilor de temperatură de congelare pentru a determina coeficientul de activitate a substanței dizolvate. 163
§ 6. 9. Presiunea osmotică 164
§ 6.10. Proprietățile soluțiilor de electroliți 166

PROBLEMA SOLUBILITĂȚII

§ 6.11. Studiul cazurilor posibile 168
§ 6.12. Legea de distribuție Nernst-Șilov 172

PRESIUNEA DE VAPORI A AMESTECURILOR LICHIDE

§ 6.13. Tipuri de curbe de tensiune de vapori pentru cazul cînd componenții se amestecă în orice proporții. 173
§ 6.14. Curbe de condensare 176

Pag.

§ 6.15. Curba punctului de fierbere. Curbe de echilibru 178
§ 6.16. Cazul cînd componenţii se amestecă în mod limitat 180
§ 6.17. Cazul cînd componenţii practic nu se amestecă 181
§ 6.18. Separarea componenţilor unui amestec lichid 185
§ 6.19. Fenomene critice 187

ECHILIBRUL ÎNTRE FAZE SOLIDE ŞI LICHIDE

§ 6.20. Studiul cazurilor posibile 192
§ 6.21. Observaţii în legătură cu sistemele cu trei componenţi 197

CAPITOLUL VII

SISTEME ETEROGENE CU REACŢIE CHIMICĂ

§ 7. 1. Reacţii chimice pentru care unele substanţe iniţiale şi finale sînt prezente în sistem în stare pură şi în fază solidă 200
§ 7. 2. Problema echilibrului sistemelor bifazice cu doi componenţi, în cazul cînd în sistem au loc reacţii chimice 203
§ 7. 3. Elemente galvanice 205
§ 7. 4. Dependenţa forţei electromotoare de activitatea ionilor, de fugacitatea gazelor care iau parte la reacţie şi de compoziţia electrozilor 207
§ 7. 5. Tipuri de elemente galvanice 209
§ 7. 6. Folosirea măsurătorilor de forţă electromotoare pentru determinarea coeficienţilor de activitate ai ionilor şi a coeficienţilor de activitate medii ai soluţiilor de electroliţi 210
§ 7. 7. Potenţiale de electrod 214

CAPITOLUL VIII

TERMODINAMICA SUPRAFEŢELOR DE SEPARARE

§ 8. 1. Tensiunea superficială a lichidelor 217
§ 8. 2. Parachorul 218
§ 8. 3. Presiunea superficială şi acţiunile ei 221
§ 8. 4. Adsorbţia 222
§ 8. 5. Structura peliculei superficiale 225
§ 8. 6. Adsorbţia la suprafaţa de separare solid-gaz 226
§ 8. 7. Variaţia tensiunii superficiale cu sarcina electrică a picăturii 229

CAPITOLUL IX

PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII

§ 9. 1. Formularea principiului al treilea al termodinamicii 232
§ 9. 2. Consecinţele teoremelor lui Nernst şi a lui Planck pentru reacţii chimice 234
§ 9. 3. Determinarea valorilor absolute ale entropiei 235
§ 9. 4. Alte consecinţe ale principiului lui Planck 237
§ 9. 5. Problema atingerii temperaturii de zero absolut 241

CAPITOLUL X

TERMODINAMICA RELATIVISTĂ

§ 10.1. Formule de transformare pentru parametrii de stare. 245
§ 10.2. Radiaţia termică 249

CAPITOLUL XI

FLUCTUAŢII

§ 11. 1. Relaţia dintre entropie şi probabilitatea termodinamică 246
§ 11. 2. Fluctuaţii 247
§ 11. 3. Teoria fluctuaţiilor 248
§ 11. 4. Aplicarea teoriei fluctuaţiilor în cazul unui corp în echilibru cu un rezervor 251
§ 11. 5. Fluctuaţii în soluţii 253

CAPITOLUL XII

TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE

§ 12. 1. Funcţii de forţă şi de densitate de curent 255
§ 12. 2. Relaţiile lui Onsager 258
§ 12. 3. Procese ireversibile care au loc la interacţiunea a două corpuri . . . 259
§ 12. 4. Ecuaţiile lui K. Popov 262
§ 12. 5. Stările staţionare 263
§ 12. 6. Gazul Knudsen 264
§ 12. 7. Efectul termomolecular de presiune şi efectul de separare în sistemele cu doi componenţi 266
§ 12. 8. Propagarea căldurii. Difuzia în soluţii. Formula barometrică 269
§ 12. 9. Difuzia în soluţii de electroliţi. Potenţial de difuzie. Termodifuzie . . 272
§ 12.10. Fenomenul termoelectric 276
§ 12.11. Cinetica reacţiilor chimice 279

CAPITOLUL XIII

CÎTEVA PROBLEME DE TERMODINAMICĂ TEHNICĂ

TERMODINAMICA GAZULUI ÎN MIŞCARE

§ 13. 1. Relaţii fundamentale 282
§ 13. 2. Probleme legate de curgerea gazelor în conducte 284
§ 13. 3. Diferitele forme ale ecuaţiei de energie 285
§ 13. 4. Curentul de gaz într-o conductă cu secţiune variabilă 287

MAŞINI TERMICE

§ 13. 5. Maşini cu gaze 289
§ 13. 6. Compresoare 292
§ 13. 7. Ciclurile maşinilor termice care lucrează cu vapori de apă 293
§ 13. 8. Maşini frigorifere 295
§ 13. 9. Fabricarea gheţii uscate 296
§ 13.10. Lichefierea gazelor 297

CAPITOLUL XIV

PROBLEME SPECIALE ÎN LEGĂTURĂ CU PROPAGAREA CĂLDURII ŞI DIFUZIA

§ 14. 1. Formularea unor probleme 302
§ 14. 2. Medii nelimitate 304
§ 14. 3. Studiul unor probleme speciale 307
§ 14. 4. Corpuri limitate de un plan 309
§ 14. 5. Corpuri limitate de două plane 313
§ 14. 6. Un exemplu pentru cazul cînd starea mediului înconjurător variază în timp 316

INTRODUCERE

Obiectul termodinamicii este studiul mişcării termice a materiei şi a legăturii dintre mişcarea termică şi celelalte forme de mişcare. Mişcarea termică — mişcarea moleculară internă — diferă în mod calitativ de celelalte forme de mişcare (mişcarea mecanică, mişcarea electromagnetică, mişcarea particulelor elementare etc.). Mişcarea termică are loc numai în cazul corpurilor formate dintr-un număr foarte mare de particule. Nu putem vorbi de exemplu, despre o mişcare termică în cazul mişcării unui singur electron, sau în cazul unui „gaz" format dintr-un număr redus de particule.

Pentru studiul sistemelor fizice s-au preconizat în fizică, de-a lungul veacurilor, două metode : *metoda fenomenologică* şi *metoda statistică*. În cazul cînd la studiul sistemului se ia în considerare structura moleculară internă şi mecanismul proceselor moleculare, spunem că folosim *metoda statistică*. Această metodă se foloseşte de instrumentul matematic al calculului probabilităţilor. Această metodă este în continuă perfecţionare, în măsura în care obţinem noi rezultate în legătură cu structura materiei. *Metoda fenomenologică* se aplică în cazul cînd sistemul este format dintr-un număr finit de corpuri materiale şi se iau în considerare proprietăţile de ansamblu ale sistemului. Corpul se caracterizează prin următoarele :

a) poate fi considerat, în primă şi suficientă aproximaţie, ca avînd structura continuă ;

b) starea sa poate fi caracterizată de un număr finit de mărimi fizice numite *parametri de stare* — care caracterizează corpul ca întreg — sau de un număr finit de funcţii continue, numite *funcţii de stare*.

Domeniul de aplicabilitate a metodei fenomenologice este deci mai mărginit decît acel al metodei statistice.

Deşi metoda statistică şi fenomenologică sînt metode diferite, ele se folosesc simultan în studiul materiei. Scopul nostru este de a cerceta materia în mişcare şi pentru aceasta folosim metodele elaborate. În procesul dezvoltării, evoluţia uneia din metode duce la perfecţionarea celorlalte metode. Acest lucru se vede foarte bine în cazul cînd se studiază dezvoltarea termodinamicii.

Termodinamica cuprinde două mari capitole: *termodinamica fenomenologică*, care se ocupă cu rezultatele obținute prin aplicarea metodei fenomenologice și *termodinamica statistică*, care se ocupă cu rezultatele obținute prin aplicarea metodei statistice în studiul mișcării termice. Termodinamica statistică se folosește de toate rezultatele obținute în termodinamica fenomenologică. La început, cînd datele în legătură cu structura moleculară a materiei nu erau destul de numeroase, s-a dezvoltat mai mult termodinamica fenomenologică. Fără o dezvoltare suficientă a termodinamicii fenomenologice, n-ar fi fost posibilă dezvoltarea rapidă a termodinamicii statistice. Pe de altă parte, termodinamica fenomenologică — la fel ca și toate teoriile fenomenologice — are un caracter formal. Rezultatele termodinamicii statistice fac posibilă atribuirea unui conținut fizic mai adînc ecuațiilor fenomenologice, ceea ce duce la dezvoltarea acestora.

În acest volum ne ocupăm de termodinamica fenomenologică, care are două mari capitole:

1) *Termostatica*. Obiectul termostaticii este studiul stării de echilibru a sistemelor, precum și a proceselor prin care sistemul trece de la o stare de echilibru la o altă stare de echilibru. Se spune că sistemul se află în stare de echilibru , atunci cînd nu primește mișcare de la mediul înconjurător și nici nu cedează mișcare mediului înconjurător, iar starea corpurilor din sistem (deși între ele există anumite legături) nu se schimbă. Deci starea de echilibru este caracterizată prin următoarele:

a) fiecare corp este *omogen*; în acest caz fiecare corp poate fi considerat ca un întreg și poate fi caracterizat de un număr finit de *parametri de stare*;

b) corpurile din sistem sînt în echilibru, adică, deși ele sînt în contact, starea lor nu se schimbă;

c) sistemul este în echilibru cu mediul înconjurător.

2) *Termodinamica*. Obiectul termodinamicii este studiul proceselor ce decurg cu viteze finite, adică modul în care variază starea sistemului în decursul procesului (variație de stare).

Pe baza termodinamicii fenomenologice pot fi studiate numai acele cazuri în care starea corpurilor ce iau parte la proces poate fi caracterizată de un număr finit de funcții de stare continue.

CAPITOLUL I

PRINCIPIUL ÎNTÎI AL TERMODINAMICII

§ 1.1. PARAMETRII DE STARE

Se pune problema, prin ce date poate fi caracterizată în mod univoc starea unui corp omogen? Să examinăm mai întîi cazul cînd corpul omogen este izotrop.

Trebuie să precizăm în primul rînd compoziția corpului. Substanțele din care sînt formate corpurile (sau sistemul) le vom numi, în cele ce urmează, *componenți*. Compoziția unui corp cu k componenți poate fi dată în mai multe feluri. De exemplu se pot da masele componenților exprimate în grame (m_i), sau numerele de moli (n_i) pentru fiecare component. Numărul de moli se obține împărțind masa substanței, exprimată în grame, la greutatea moleculară a substanței:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad i = 1,2, \ldots, k.$$

Numerele de moli pot fi considerate parametrii de stare.

Un alt parametru de stare este *volumul* (V), care reprezintă mărimea porțiunii de spațiu ocupat de corp. *Presiunea* (p) — componenta normală a forței care acționează pe o suprafață de 1 cm² — este tot un parametru de stare.

Practica arată valabilitatea următoarei teoreme:

Dacă acțiunile electrice, magnetice, gravitaționale sînt excluse sau pot fi neglijate, starea unui corp omogen, izotrop, cu k componenți, poate fi stabilită în mod univoc, dacă se dau valorile a (k+2) parametri de stare. Acești parametrii de stare pot fi: volumul, presiunea și numerele de moli.

Pentru a caracteriza starea unui corp omogen anizotrop trebuie date valorile a $(k+13)$ parametrii de stare. Acestea pot fi: volumul, 6 cantități de deformație, cele 6 componente ale tensorului de tensiune și k numere de moli.

Pentru caracterizarea stării de echilibru a corpului, pe lîngă parametrii de stare de mai sus, mai pot fi introduși și alți parametri de stare.

Cu alte cuvinte, avem mai mulţi parametri de stare decît este necesar pentru caracterizarea stării sistemului. Un corp termodinamic omogen şi izotrop, în condiţiile sus-amintite, poate fi caracterizat prin $(k+2)$ parametri de stare independenţi, deci un parametru de stare poate fi exprimat întotdeauna în funcţie de alţi parametri de stare în număr $(k+2)$. Relaţiile între parametrii de stare se numesc ecuaţii de stare.

§ 1.2. ENERGIA INTERNĂ. EFECTELE MECANIC, TERMIC, ELECTROMAGNETIC. IZOLĂRI

Corpul termodinamic se află în permanentă interacţiune cu mediul înconjurător. Această interacţiune se manifestă printr-un schimb de mişcare şi un schimb de materie. Într-o stare bine definită, corpul termodinamic omogen poate fi caracterizat prin *energia internă*, care este măsura mişcării interne a corpului termodinamic. Energia internă o vom nota în cele ce urmează cu U.

Dacă între corp şi mediul înconjurător are loc un schimb de mişcare, după felul mişcării, deosebim diferite efecte: efect mecanic (are loc un schimb de mişcare mecanică), efect termic (are loc un schimb de mişcare termică), electromagnetic (are loc un schimb de mişcare electromagnetică). În corpul termodinamic poate avea loc şi o mişcare chimică, variaţie esenţială în structura electronică a corpului termodinamic. Mişcarea chimică produce schimbări în mişcarea mecanică, termică, electromagnetică şi alte forme de mişcare; din acest motiv ea influenţează efectele care au loc între corp şi mediul înconjurător. Totodată, mişcarea chimică produce o schimbare calitativă în mişcarea corpului.

Dacă nu au loc efecte electromagnetice şi gravitaţionale, pe baza celor spuse în paragraful 1.1 putem afirma că energia internă U poate fi dată în funcţie de p, V, n_i:

$$U = U(p, V, n_i).$$

De multe ori aplicăm *izolări*, prin care îngrădim, într-o măsură mai mică sau mai mare, interacţiunea corpului cu mediul înconjurător. Există mai multe tipuri de izolări:

izolare perfectă, care împiedică orice interacţiune între corpurile izolate;

izolare adiabatică, care împiedică efectul termic (caloric);

izolare diatermică, care nu împiedică efectul termic, dar împiedică schimbul de materie;

izolare cu membrană semipermeabilă, care împiedică schimbul de materie pentru unele din componente.

§ 1.3. CONDIŢIILE DE ECHILIBRU PENTRU IZOLAREA ADIABATICĂ ŞI DIATERMICĂ. TEMPERATURA EMPIRICĂ

Să presupunem că la interacţiunea a două corpuri 1 şi 2 are loc numai un efect termic sau mecanic şi că în corpuri nu are loc mişcare chimică. Corpurile sînt izolate adiabatic de mediul înconjurător.

Practica arată că, *la o izolare adiabatică a celor două corpuri, condiția de echilibru este ca presiunile exercitate de corpuri pe peretele mobil despărțitor să fie egale*:

$$p_1 = p_2 .$$

De exemplu, dacă pentru două gaze se realizează o izolare adiabatică, cu ajutorul unui piston mobil, la echilibru presiunile exercitate de gaze pe piston sînt egale.

Care este condiția de echilibru atunci cînd la interacțiunea a două corpuri are loc numai efect termic? La o astfel de interacțiune intervin ca variabile volumul și presiunea (compoziția corpurilor în interacțiune nu variază). Vom nota aceste mărimi pentru corpul 1 cu V_1, p_1, iar pentru corpul 2 cu V_2, p_2. Pentru a găsi condiția de echilibru, ne folosim de două teoreme, a căror valabilitate este confirmată de practică:

a. Dacă realizăm condițiile în care starea corpului 1, adică parametrii de stare V_1, p_1, și presiunea p_2 exercitată asupra corpului 2 nu variază, starea de echilibru se va realiza la o valoare bine determinată a parametrului de stare V_2.

Din acest fapt experimental reiese că există o relație între parametrii de stare V_1, p_1, V_2, p_2:

$$R(V_1, p_1, V_2, p_2) = 0. \tag{1.1}$$

Ce interpretare geometrică poate fi dată acestei relații? Să introducem două sisteme de coordonate carteziene: sistemul de coordonate (V_1, p_1) și sistemul de coordonate (V_2, p_2). Fiecare punct din aceste diagrame reprezintă o stare a corpului 1, respectiv 2. Dacă parametrii de stare V_i, p_i satisfac ecuația (1.1), cele două corpuri sînt în echilibru. Să presupunem că echilibrul s-a stabilit pentru stările (V_1^0, p_1^0), (V_2^0, p_2^0), reprezentate în diagrame prin punctele P_1^0, P_2^0. În acest caz avem ecuația

$$R(V_1^0, p_1^0, V_2^0, p_2^0) = 0. \tag{1.2}$$

Punctului P_1^0 din „spațiul de stare" a corpului 1 îi corespunde o curbă C_2 în „spațiul de stare" a corpului 2, dată de ecuația

$$R(V_1^0, p_1^0, V_2, p_2) = 0. \tag{1.3}$$

Punctului P_2^0 din „spațiul de stare" 2, îi corespunde o curbă C_1 în „spațiul de stare" 1, dată de ecuația

$$R(V_1, p_1, V_2^0, p_2^0) = 0. \tag{1.4}$$

Se pune întrebarea dacă unui punct arbitrar al curbei C_2 îi corespunde un punct arbitrar al curbei C_1, sau, cu alte cuvinte, dacă ecuația (1.1) face să corespundă curbei C_2 curba C_1 și invers? Pentru a răspunde la această întrebare, trebuie să ne folosim de următoarea teoremă, care exprimă proprietatea de *tranzitivitate* a echilibrului termic.

b. Dacă
corpul 1 în starea (V_1^0, p_1^0) *este în echilibru cu corpul 2 în starea* (V_2^0, p_2^0),
corpul 1 în starea (V_1^0, p_1^0) *este în echilibru cu corpul 2 în starea* (V_2, p_2),
corpul 1 în starea (V_1, p_1) *este în echilibru cu corpul 2 în starea* (V_2^0, p_2^0),
atunci
corpul 1 în starea (V_1, p_1) *este în echilibru cu corpul 2 în starea* (V_2, p_2).

Din această teoremă reiese că relația (1.1) dă o reprezentare a spațiului 1 pe spațiul 2, în care curbei C_1 din spațiul 1 îi corespunde o curbă C_2 în spațiul 2. Dacă pornim de la alte stări inițiale, ale căror puncte de reprezentare nu sînt pe curbele C_1, C_2, stabilite anterior, găsim alte două curbe care se corespund. Deci putem afirma că ecuația (1.1) face să corespundă unei familii de curbe cu un singur parametru din spațiul 1, o familie de curbe cu un singur parametru în spațiul 2. Să trecem la formularea matematică a acestui fapt.

Fie

$$R_1(V_1, p_1) = C_1, \quad R_2(V_2, p_2) = C_2$$

ecuațiile familiilor de curbe din spațiul 1, respectiv 2.

Faptul că cele două familii de curbe se corespund, în sensul că la o curbă dintr-una din familii corespunde o curbă și numai una singură din cealaltă familie, arată că între cei doi parametri există o relație funcțională care face să corespundă unei valori a lui C_1 numai o singură valoare a lui C_2

$$C_2 = f(C_1),$$

sau

$$R_2(V_2, p_2) = f[R_1(V_1\ p_1)] = C_2. \tag{1.5}$$

În loc de parametrul C_2 putem introduce și alți parametri printr-o funcție monotonă

$$\vartheta = g(C_2).$$

În acest caz, ecuația (1.5) ne dă ecuații de forma

$$\vartheta = \vartheta_1(V_1, p_1) = \vartheta_2(V_2, p_2), \tag{1.6}$$

unde ϑ este o funcție de parametrii de stare, deci poate fi considerată ca un parametru de stare. Parametrul de stare ϑ se numește *temperatură empirică*. Din ecuația (1.6) se vede că *temperatura empirică este un parametru de stare, care pentru corpurile în echilibru termic are o valoare egală.*

§ 1.4. TERMOMETRIE

Pentru măsurători de temperatură trebuie ales, în primul rînd, un corp ca termometru. Prin măsurători experimentale se determină ecuația familiei de izoterme pentru acest corp. Pentru un gaz perfect se găsește, de exemplu,

$$p\,V = \vartheta.$$

După ce am dat ecuația izotermelor, trebuie să stabilim o scară de temperatură empirică, pentru corpul ales ca termometru. Prin măsurători de volum și presiune, pe baza ecuației izotermelor, facem să corespundă fiecărei izoterme o valoare bine determinată a parametrului (temperaturii empirice). Astfel, am construit un termometru, cu o scară de temperatură empirică bine determinată. Din cele spuse rezultă că principial există o infinitate de scări de temperatură, deoarece în loc de un parametru, printr-o funcție monotonă și continuă, putem introduce un alt parametru. De fapt, în practică se folosesc mai multe scări de temperatură empirică. Cele mai folosite scări sînt scara de temperatură Celsius și scara de temperatură absolută.

În cazul termometrelor folosite, presiunea se menține deobicei la o valoare constantă. În acest caz, V este o funcție monotonă de temperatura empirică. Deci din variația de volum putem stabili direct variația de temperatură. În practică, presupunem că V este o funcție monoton crescătoare de parametrul ϑ. La stabilirea scării Celsius procedăm în felul următor : la presiunea exterioară de 1 atm termometrul se pune în contact cu gheața, care se topește. La volumul ocupat de substanța folosită în termometru facem să corespundă temperatura de 0°C. Apoi termometrul se pune în contact la presiunea de 1 atm, cu apa care fierbe. Volumul substanței folosite în termometru aparține, prin convenție, temperaturii de 100°C. La construirea scării de temperatură mai presupunem că volumul este o funcție liniară de temperatură. Prin aceste convenții scara de temperatură Celsius este dată în mod univoc. Se mai folosește scara de temperatură absolută. Între temperatura exprimată în scara absolută — notată cu T — și temperatura exprimată în grade Celsius — notată cu t — există relația

$$T = t + 273{,}16.$$

Pentru a stabili temperatura unui corp, corpul se pune în contact cu termometrul. Dacă corpurile puse în contact vor fi în echilibru, temperatura poate fi dată imediat : temperatura corpului este egală cu temperatura termometrului. Dacă corpurile puse în contact nu sînt în echilibru, echilibrul se va stabili într-un interval finit în timp. Astfel poate fi stabilită temperatura corpului în starea de echilibru. Termometrul trebuie construit în așa fel, încît temperatura corpului să varieze într-o mică măsură pînă la stabilirea echilibrului. Din temperatura de echilibru, prin diferite corecții se poate da temperatura inițială a corpului.

§ 1.5. ECUAȚII DE STARE

În practică sînt foarte importante ecuațiile de stare, care fac legătura între presiune, volum, temperatură și numerele de moli. Să dăm cîteva exemple pentru astfel de ecuații de stare.

a) Dacă pentru o substanță pură în stare gazoasă poate fi aplicată ecuația

$$pV = nRT, \tag{1.7}$$

gazul se numește *perfect*. Cu R s-a notat constanta gazelor, iar n este numărul de moli.

b) Dacă ecuația (1.7) nu poate fi aplicată, în sensul că există diferențe între valorile măsurate și cele calculate pe baza ecuației, gazul se numește *real*. Ecuațiile de stare folosite conțin constante, a căror valori variază cu natura substanței. Fiecare ecuație de stare folosită în practică are limite de aplicabilitate. Cea mai veche ecuație de stare, care se folosește, este ecuația lui Van der Waals (1871),

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \tag{1.8}$$

unde V este volumul gazului, n numărul de moli și R constanta gazelor. Astăzi se cunosc peste 150 de ecuații de stare propuse de diferiți cercetători.

O mare importanță practică are ecuația lui Beattie-Bridgmann (1927)

$$pV^2 = RT\left[V + B_0\left(1 - \frac{b}{V}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{V}\right), \tag{1.9}$$

unde V este volumul unui mol de substanță, iar a, b, c, A_0, B_0 sînt constante.

La presiuni foarte mari poate fi folosită o ecuație de forma

$$pV = A + Bp + CT, \tag{1.10}$$

în care A, B, C sînt constante.

Se vede că ecuațiile de stare pentru gaze reale conțin, ca un caz particular, ecuația gazelor perfecte (pentru presiuni mici și temperaturi mari, cînd volumul substanței este mare). Din cele de mai sus rezultă că nu este corect a se face o împărțire a gazelor în două categorii: gaze ideale (perfecte) și gaze reale. Unul și același gaz, care în majoritatea cazurilor are o *comportare* de gaz real, în anumite domenii ale „spațiului de stare" are o *comportare* de gaz perfect.

c) Un amestec de gaze se numește perfect, dacă ecuația (1.7) poate fi scrisă pentru fiecare component în parte. Deci pentru un amestec perfect de gaze sînt valabile ecuațiile:

$$p_i V = n_i RT, \; i = 1, 2, \ldots, k, \tag{1.11}$$

unde p_i este *presiunea parțială* a componentului i. Legea empirică a lui *Dalton* spune că suma presiunilor parțiale este egală cu presiunea totală:

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_k. \tag{1.12}$$

Dacă se adună ecuațiile (1.11) și se ia în considerare ecuația (1.12), găsim

$$pV = \sum_{i=1}^{k} n_i RT. \tag{1.13}$$

Dacă ecuaţiile (1.11) se împart la ecuaţia (1.13), obţinem

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\Sigma n_i}, \quad \text{sau} \quad p_i = pN_i, \tag{1.14}$$

unde N_i este dat prin

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$$

şi se numeşte *fracţia molară* a componentului i.

Ecuaţia (1.13) este ecuaţia de stare a amestecului perfect de gaze. Pe baza ecuaţiei (1.13) se poate introduce *greutatea moleculară medie* a amestecului. Ecuaţia de stare a unui gaz perfect cu un component poate fi scrisă sub forma

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Să scriem ecuaţia (1.13) tot sub această formă,

$$pV = \frac{m}{\overline{M}} RT, \tag{1.15}$$

unde $\overline{M}$ este greutatea moleculară medie, iar m este masa totală a amestecului,

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_k .$$

Din ecuaţiile (1.13) şi (1.15) avem

$$\overline{M} = \frac{m_1 + m_2 + \ldots + m_k}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} .$$

§ 1.6. CLASIFICAREA PROCESELOR TERMODINAMICE

Dacă corpul termodinamic (sau sistemul) trece de la o stare la alta, spunem că are loc un *proces*. Pentru a caracteriza procesul, trebuie dată în general starea iniţială, starea finală şi „drumul" procesului. Pentru a indica drumul procesului, trebuie daţi parametri independenţi ai sistemului în funcţie de un parametru, care poate fi în unele cazuri unul din parametrii de stare independenţi, sau timpul.

Procesele termodinamice pot fi clasificate din mai multe puncte de vedere. Să dăm cîteva clasificări mai importante.

a) Dacă se studiază mărimea variaţiei parametrilor de stare, procesele pot fi împărţite în două mari grupe:

1) procese *diferenţiale*, prin care sistemul sau corpul trece de la o stare, la o altă stare apropiată (diferenţa dintre valorile parametrilor de stare luate pentru starea iniţială şi finală fiind mici);

2) procese în care parametrii de stare suferă variaţii *finite*.

b) După viteza procesului, procesele pot fi împărţite în două grupe:

1) procese *cvasistatice*, care decurg cu viteză foarte mică;

2) procese *nonstatice*, care decurg cu viteză finită.

c) Dacă se ia în considerare drumul procesului direct şi invers (prin procesul invers sistemul este readus în starea iniţială), procesele pot fi împărţite în:

1) procese *reversibile*, în care sistemul poate fi readus în starea inițială pe *același drum* prin care a trecut din starea inițială în starea finală;
2) procese *ireversibile*, în care sistemul nu poate fi readus în starea inițială pe același drum prin care a trecut din starea inițială în starea finală.

Clasificările de mai sus nu sînt identice. Adesea clasificarea a doua și a treia se consideră identice. Acest lucru însă nu este corect. Există, de exemplu, procese care sînt cvasistatice, dar nu sînt reversibile; un astfel de proces este coroziunea metalelor. Procesele cvasistatice nu pot fi deci identificate cu procesele reversibile. Deci cele două clasificări sînt diferite.

Mai trebuie să observăm, că în cazul proceselor cvasistatice, dacă procesul este totodată reversibil, sistemul trece prin stări de echilibru de la starea inițială la starea finală.

§ 1.7. SCHIMBUL DE ENERGIE PRIN EFECTELE MECANIC, TERMIC, ELECTRIC ȘI MAGNETIC ÎN CAZUL PROCESELOR CVASISTATICE-REVERSIBILE

Efectele sînt procese în decursul cărora are loc un schimb de mișcare între corp (sau sistem) și mediul înconjurător. Să presupunem că s-a stabilit un echilibru între corp și mediul înconjurător (energia corpului nu variază în timp). Dacă se schimbă foarte încet starea mediului înconjurător, va avea loc un proces cvasistatic-reversibil, corpul trecînd prin stări succesive de echilibru. Să dăm expresia schimbului de energie pentru diferitele efecte. Introducem mai întîi o convenție în ceea ce privește semnul schimbului de energie. Vom atribui schimbului de energie o valoare pozitivă, dacă în decursul procesului corpul primește energie, sau o valoare negativă, dacă corpul cedează energie mediului înconjurător.

A. Schimbul de energie prin efect mecanic. Să presupunem că presiunea este aceeași în fiecare punct al suprafeței corpului. Forța care acționează asupra elementului de suprafață $d\vec{f}$ are direcția normalei la suprafață, dar sensul celor doi vectori este opus. Deci forța este dată de expresia $-p\, df\, \vec{n}$, unde df este valoarea absolută a vectorului de element de suprafață, iar $\vec{n}$ este vectorul normal al suprafeței. Schimbul de energie între corp și mediul înconjurător la deplasarea elementului de suprafață, pe distanța elementară dn, în direcția normalei, este

$$-p\, df\, dn.$$

Schimbul de energie total va fi dat de integrala

$$-\int_{(F)} p\, dn\, df.$$

Dar p este constant și deci poate fi scos de sub semnul integrală. Pe de altă parte se ia în considerare că integrala $\int_{F)} dn\, df$ reprezintă variația

volumului V al corpului în procesul examinat. Găsim deci pentru schimbul de energie prin efect mecanic expresia

$$-p\,dV. \tag{1.16}$$

Această expresie corespunde convenției referitoare la semnul schimbului de energie.

B. **Schimbul de energie prin efect electric.** Să examinăm schimbul de energie care are loc în cazul interacțiunii unui cîmp electric omogen cu un corp dielectric omogen și izotrop. Să presupunem că s-a stabilit echilibrul între dielectric și cîmpul electric la o valoare D a mărimii vectorului de inducție electrică. În cazul cînd se schimbă mărimea vectorului de inducție electrică a cîmpului electric omogen cu o valoare de dD, are loc un schimb de energie dat prin expresia

$$\frac{1}{4\pi}\,E\,dD, \tag{1.17}$$

unde E este mărimea vectorului de intensitate a cîmpului electric în dielectric. Să dăm o altă expresie a schimbului de energie dat de (1.17). Avînd în vedere că

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\,E \quad \text{și} \quad D = \varepsilon\,E,$$

unde ε este constanta dielectrică, iar P mărimea vectorului de polarizare dielectrică găsim

$$\frac{1}{4\pi}\,E\,dD = \frac{1}{8\pi}\,dE^2 + E\,dP. \tag{1.18}$$

Deci schimbul de energie prin efect electric este suma a doi termeni: primul termen ne dă variația energiei cîmpului electric în dielectric, iar termenul al doilea ne dă energia cheltuită pentru a varia starea de polarizare a dielectricului. Formulele de mai sus se referă la unitatea de volum.

C. **Schimbul de energie prin efect magnetic.** Să introducem un corp într-un cîmp magnetic omogen, caracterizat prin vectorul de inducție magnetică $\vec{B}$. Să presupunem că s-a stabilit echilibrul între corp și cîmpul magnetic. Pentru un efect magnetic avem formule cu totul asemănătoare cazului efectului electric. În acest caz, vectorul de intensitate a cîmpului magnetic $\vec{H}$ joacă rolul vectorului de intensitate a cîmpului electric $\vec{E}$. În loc de P folosim mărimea M, care ne dă mărimea momentului magnetic indus într-o unitate de volum, iar în loc de ε folosim permeabilitatea magnetică a corpului μ. Avem deci pentru schimbul de energie

$$\frac{1}{4\pi}\,H\,dB = \frac{1}{8\pi}\,d\,H^2 + H\,dM. \tag{1.19}$$

Expresiile din această formulă se referă la unitatea de volum.

D. Schimbul de energie prin efect termic. Expresia schimbului de energie prin efect termic poate fi dată numai cu ajutorul principiului al doilea al termodinamicii. Pe baza celor de mai sus putem formula următoarea problemă. Schimbul de energie prin efectele mecanice, electrice, magnetice pot fi date ca produsul dintre o funcție și diferențiala unei variabile. Mișcarea termică nu este o formă de mișcare privilegiată față de celelalte forme fizice de mișcare. Deci este de așteptat ca și schimbul de energie prin efect termic să fie dat de o expresie analoagă schimbului de energie prin efectele mecanic, electric și magnetic. Rezolvarea problemei o vom da în capitolul II.

§ 1.8. PRINCIPIUL ÎNTÎI AL TERMODINAMICII

În paragraful 1.2 am arătat că energia internă U este un parametru de stare al corpului.

Energia internă — fiind măsura mișcării sistemului termodinamic — variază cînd au loc efecte magnetice, termice, electrice și magnetice. Pe baza unui bogat material experimental s-a stabilit că:

variația energiei interne a sistemului este egală cu suma schimburilor de energii ce au loc prin efectele mecanic, termic, electric și magnetic.

Această teoremă se numește *principiul întîi al termodinamicii*, pentru cazul, cînd au loc numai efecte mecanice, termice, electrice și magnetice.

Pentru a da formularea matematică a acestui principiu, ne folosim de expresiile găsite în paragraful 1.7 pentru diferite efecte. Pentru procese diferențiale avem deci ecuația

$$dU = \delta Q - pdV + \frac{1}{4\pi}(VEdD + VHdB), \tag{1.20}$$

unde δQ este energia primită de corp prin efect termic. În loc de această ecuație mai putem folosi ecuația

$$dU' = \delta Q - pdV + EVdP + HVdM, \tag{1.21}$$

unde

$$U' = U - \frac{1}{8\pi}(E^2 + H^2)\,V.$$

Se ajunge la această ecuație folosind ecuațiile (1.20), (1.18), (1.19). Pe baza ecuațiilor (1.20) și (1.21) putem stabili următoarele:

a) Energia internă U poate fi exprimată în funcție de V, D, B și un parametru de stare în strînsă legătură cu mișcarea termică. U' poate fi dat în funcție de V, P, M și un parametru referitor la mișcarea termică.

b) Printr-un schimb de energie, corpul trece de la o stare la o altă stare. Diferitele efecte prin care poate fi variată energia internă a corpului sînt calitativ diferite. Aceasta înseamnă că sînt stări în imediata vecinătate a oricărei alte stări, care nu pot fi atinse numai printr-unul

din efecte. De exemplu, printr-un efect mecanic nu pot fi atinse — pornind de la un dielectric nepolarizat—stări ale dielectricului în care vectorul de polarizare dielectrică ar fi diferit de zero. Deci, numai prin schimb de mişcare mecanică nu pot fi atinse stări, care pot fi atinse prin schimb de mişcare electrică. Putem face observaţii analoage pentru celelalte efecte. Deci niciunul dintre efecte nu poate fi redus la un alt efect, efectele fiind calitativ diferite, fiecare efect avînd caracteristicele sale specifice.

§ 1.9. FORMULAREA PRINCIPIULUI ÎNTÎI AL TERMODINAMICII PENTRU PROCESELE ÎN CARE PARAMETRII DE STARE SUFERĂ VARIAŢII FINITE

Pentru a caracteriza un proces trebuie date : starea iniţială (starea 1), starea finală (starea 2) şi drumul procesului. Variaţia de energie internă poate fi dată în acest caz printr-o integrală curbilinie

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + A_{12}\,, \tag{1.22}$$

unde

$$Q_{12} = \int_{1\,(C)}^{2} \delta Q, \qquad A_{12} = \int_{1\,(C)}^{2} \left(- p dV + \frac{EVdD + VHdB}{4\pi} \right); \tag{1.23}$$

Q_{12} este schimbul de energie prin efect termic, în decursul procesului în care corpul trece din starea 1 în starea 2, iar A_{12} este schimbul de energie prin efecte necalorice.

Se vede că variaţia energiei interne depinde numai de starea iniţială şi finală, dar nu depinde de drumul procesului. Oare putem afirma acelaşi lucru pentru Q_{12} şi A_{12}?

Pentru a răspunde la această întrebare să examinăm un caz special. Să ne mărginim la cazul cînd are loc un efect mecanic şi unul termic. Starea corpului poate fi reprezentată în „spaţiul" (p, V). În acest „spaţiu" starea iniţială este reprezentată prin punctul P_1 şi cea finală prin punctul

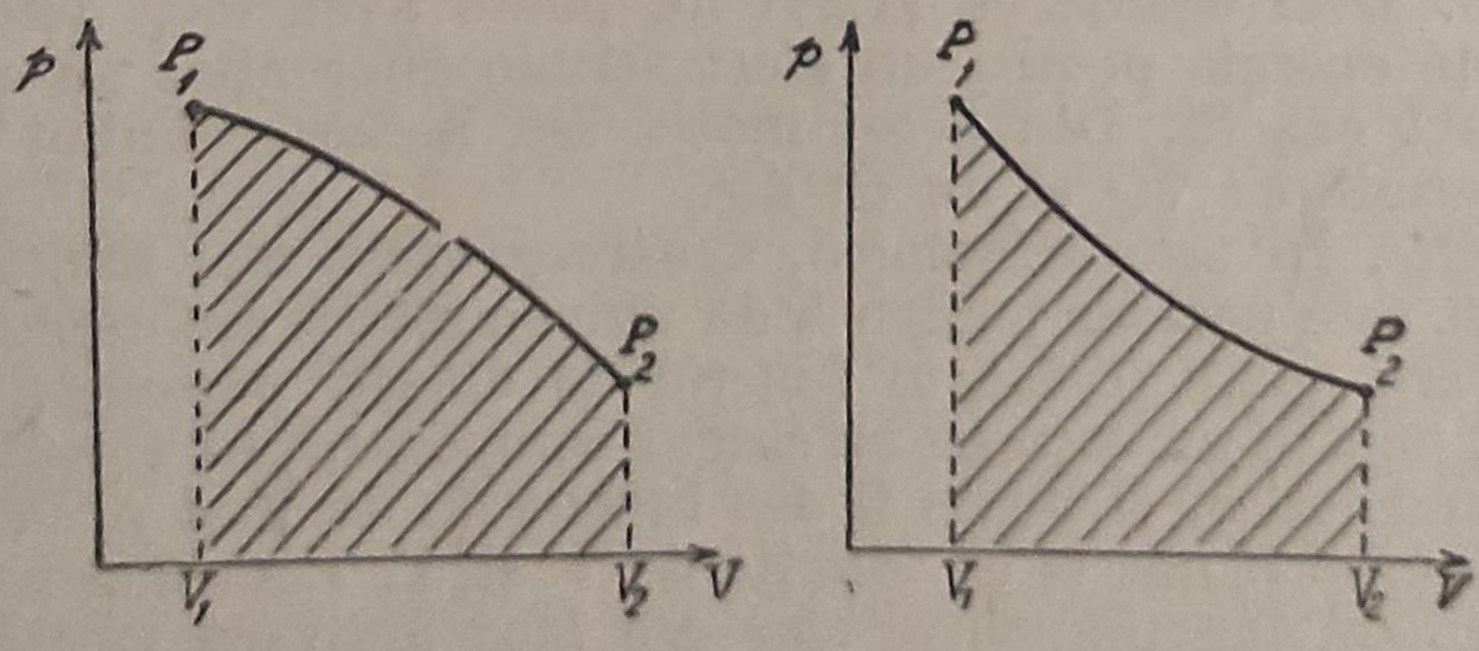


Fig. 1. — Dependenţa lucrului mecanic de drumul procesului.

P_2. Se poate trece din starea 1 în starea 2 pe mai multe drumuri (fig. 1). Avînd în vedere că valoarea integralei definite este egală ca mărime cu aria suprafeţei de sub curbă, putem afirma că A_{12} depinde nu numai de

starea inițială și finală ci și de drumul procesului. Putem spune același lucru despre Q_{12}. Dacă pentru cazul particular de mai sus am găsit că A_{12} și Q_{12} depind de drum, acest rezultat trebuie să fie valabil în cazul cel mai general.

Se poate da o formulare matematică a faptului, că schimburile de energie la diferite efecte depind de drumul procesului. Se știe că integrala curbilinie a unei expresii diferențiale nu depinde de drum în cazul cînd expresia este o diferențială totală exactă. În cazul cînd expresia diferențială nu este o diferențială totală exactă, integrala curbilinie depinde de drum. Din cele de mai sus rezultă că *mărimea schimbului de energie la diferite efecte depinde nu numai de starea inițială și cea finală ci și de drumul procesului. Expresiile schimbului de energie pentru un proces diferențial sînt expresii diferențiale. Expresia diferențială pentru un singur efect în cazul general nu este o diferențială totală exactă.*

Să arătăm pentru un caz special că schimbul de energie prin efect termic — pentru un proces diferențial — nu este o diferențială totală exactă. Să presupunem că au loc numai efectele mecanic și termic. Să exprimăm pe U în funcție de V și p. Pe baza ecuației (1.20) avem

$$dU = \delta Q - p\,dV,$$

de unde

$$\delta Q = dU + pdV = \left[\frac{\partial U}{\partial V} + p\right] dV + \frac{\partial U}{\partial p}\,dp.$$

Dacă are loc identitatea

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right), \tag{1.24}$$

expresia lui δQ este o diferențială totală exactă. Avînd în vedere că în cazul funcției U se poate schimba ordinea de derivare la a doua derivată parțială, din ecuația (1.24) — dacă ecuația are loc — găsim că unu este egal cu zero. Deci egalitatea (1.24) nu poate avea loc, adică expresia schimbului de energie pentru un efect termic diferențial nu este o diferențială totală exactă. Din acest motiv am notat schimbul de energie prin efect termic cu δQ și nu cu dQ.

Observație. În termodinamică, deoarece avem mai mulți parametri de stare decît este necesar pentru a da univoc starea sistemului, un parametru de stare poate fi dat în funcție de diferiți parametrii de stare. De exemplu, pentru un corp cu un singur component, în absența efectelor electrice și magnetice, U poate fi dat în funcție de V și p, în funcție de p și T, dar poate fi dat și ca funcție de V și T. Pentru a arăta, de ce variabile depinde funcția pentru care am luat derivata parțială, punem în paranteză derivata parțială și lîngă paranteză ca indici scriem variabilele de care depinde funcția, afară de variabila (sau variabilele) pentru care am luat derivata parțială. Dacă se dau înainte de a scrie derivata parțială a funcției variabilele independente, nu este nevoie de această notație.

Pe baza celor spuse, expresia

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$$

trebuie citită în felul următor: U este funcție de V și p; se ia derivata parțială a acestei funcții în raport cu V.

§ 1.10. CONSTANTE DE MATERIAL

Parametrii de stare pe care i-am folosit în cele precedente (volumul, presiunea, temperatura, numerele de moli) nu sînt în legătură directă cu natura substanței din care este format corpul. Natura substanței din care este format corpul se manifestă în transformările de stare, în procesele termodinamice. În legătură cu procesele diferențiale putem introduce mărimi caracteristice pentru corp într-o stare bine determinată. Aceste mărimi se numesc *constante de material* și ele depind de parametrii de stare ai corpului. Tipul acestor funcții este determinat de natura substanței. Constantele de material pot fi împărțite în mai multe grupe, tot prin luarea în seamă a diferitelor efecte. Astfel se introduce, în legătură cu efectul electric, constanta dielectrică. Această constantă este deci o constantă electrică. În obiectul termodinamicii intră numai constantele de material care sînt în legătură cu efectele termice. Aceste constante sînt: capacitatea calorică (căldura specifică și molară), coeficientul de dilatare termică, de compresibilitate și de tensiune. Să dăm definiția acestor mărimi:

A. Capacitatea calorică. Ecuația de definiție a capacității calorice este

$$\frac{\delta Q}{dT}. \tag{1.25}$$

Capacitatea calorică este deci energia pe care trebuie s-o cedăm corpului prin efect termic, pentru a ridica temperatura lui cu un grad. Fiindcă δQ depinde și de direcția (drumul) transformării, trebuie dată și direcția transformării pentru ca expresia (1.25) să fie bine definită. În practică se dau capacitățile calorice pentru procese care au loc la volum constant, sau la temperatură constantă. Capacitatea calorică, dată pentru un gram de substanță pură, o vom numi *căldură specifică* a substanței respective. Căldurile specifice le vom nota cu c_V pentru volum constant și cu c_p pentru presiune constantă. Capacitatea calorică referitoare la un mol de substanță o vom numi *căldură molară* și o vom nota cu C_V, respectiv C_p. Avem relațiile

$$C_V = Mc_V,\ C_p = Mc_p,$$

unde M este greutatea moleculară a substanței. Să dăm expresia căldurii

molare pentru cazul cînd E și H (mărimile vectorilor de intensitate a cîmpurilor electric și magnetic) sînt nule. Din ecuația (1.20) avem

$$\delta Q = dU + pdV.$$

Să exprimăm pe U în funcție de V și T. În acest caz pentru volum constant găsim

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V , \tag{1.26}$$

unde U este energia internă a unui mol de substanță.

Pentru presiune constantă avem

$$dQ_p = d(U + pV). \tag{1.27}$$

$U + pV$ este un parametru de stare pe care îl vom numi în cele ce urmează *entalpie* și îl vom nota cu H. Deci ecuația

$$H = U + pV \tag{1.28}$$

este ecuația de definiție a entalpiei. Semnificația fizică a entalpiei poate fi dată pe baza ecuației (1.27): variația entalpiei ne dă schimbul de energie, prin efect termic, pentru cazul cînd presiunea este constantă. Se vede deci, că funcția H joacă același rol în cazul proceselor la presiune constantă, ca energia internă U în cazul proceselor la volum constant (Variația energiei interne ne dă energia primită de corp prin efect termic, la un proces care decurge la volum constant).

Dacă se exprimă H în funcție de p și T, din ecuația (1.27) și expresia (1.25) găsim

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p . \tag{1.29}$$

B. Coeficientul de dilatare termică, de compresibilitate și de tensiune. Să dăm pe V în funcție de p și T,

$$V = V(p, T).$$

Diferențiala totală a acestei funcții este

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \tag{1.30}$$

Din ecuația (1.30), pentru p constant, găsim

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT.$$

Această ecuație arată, că variația relativă a volumului, în cazul cînd variază temperatura la presiune constantă, este proporțională cu variația

de temperatură. Factorul de proporționalitate se numește *coeficient de dilatare termică* și se notează cu α :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{1.31}$$

Dacă T este constant, din ecuația (1.30) găsim

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp .$$

La un proces izotermic variația relativă a volumului este proporțională cu variația de presiune. Factorul de proporționalitate luat cu semn invers se numește *coeficient de compresibilitate* și se notează cu K. Avem deci

$$\mathrm{K} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T . \tag{1.32}$$

Să exprimăm pe p în funcție de V și T, $p = p\,(V, T)$. Diferențiala totală a acestei funcții este

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV .$$

Pentru volum constant avem

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT .$$

Deci pentru un proces diferențial, la volum constant, variația relativă a presiunii este proporțională cu variația de temperatură. Factorul de proporționalitate se numește *coeficient de tensiune* și se notează cu β. Prin urmare avem

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \tag{1.33}$$

§ 1.11. RELAȚII ÎNTRE CONSTANTELE DE MATERIAL

A. Relație între căldurile molare C_V și C_p. Pe baza ecuației (1.28) avem

$$H\,(p, T) = U\,[T, V\,(p, T)] + pV\,(p, T).$$

Dacă se ia derivata parțială a ambelor părți în raport cu T, găsim

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ,$$

de unde, dacă se iau în considerare relațiile (1.26) și (1.29) găsim

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] . \tag{1.34}$$

Să examinăm cazul gazelor perfecte. Experiența lui Joule arată că energia internă a gazului perfect nu depinde de volum, ci depinde numai de temperatură. Experiența lui Joule a arătat, că dacă se realizează o izolare adiabatică între gaz și mediul înconjurător, la o destindere în vid a gazului, temperatura lui nu se schimbă. Să exprimăm energia internă în funcție de V și T, $U = U(V, T)$. Deoarece nu poate avea loc un efect termic și presiunea exterioară este zero, pe baza principiului I putem afirma că, în cazul procesului de destindere, $dU = 0$. În cazul experienței temperatura nu s-a schimbat, cu toate că a avut loc o variație de volum. Avînd în vedere acest fapt, putem afirma că energia internă nu depinde de volum. Dacă energia internă ar depinde de volum, la o variație a volumului ar trebui să aibă loc și o variație de energie internă, temperatura fiind constantă.

Din ecuația (1.28) și în baza ecuației de stare a gazelor perfecte găsim

$$H(T) = U(T) + RT.$$

Din această ecuație rezultă imediat că pentru gaze perfecte

$$C_p - C_V = R. \tag{1.35}$$

B. Relație între coeficientul de dilatare termică, de compresibilitate și de tensiune. Să dăm pe p în funcție de V și T:

$$p = p(V, T).$$

Să rezolvăm această ecuație în raport cu V și funcția găsită să o introducem în ecuația inițială. Găsim identitatea

$$p = p[V(p, T), T].$$

Dacă se ia diferențiala totală a ambelor părți ale ecuației, ajungem la identitatea

$$dp = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp.$$

Două expresii diferențiale sînt identice, dacă coeficienții respectivi au valori egale. Ajungem deci la ecuațiile

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 1, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0. \tag{1.36}$$

Din ecuațiile (1.31), (1.32), (1.33) și (1.36) rezultă

$$p\beta K = \alpha. \tag{1.37}$$

§ 1.12. DEPENDENŢA ENERGIEI INTERNE DE TEMPERATURĂ LA VOLUM CONSTANT. DEPENDENŢA ENTALPIEI DE TEMPERATURĂ LA PRESIUNE CONSTANTĂ

Din ecuaţiile (1.26) şi (1.29) prin integrare definită între valorile de temperatură T_0 şi T găsim

$$U(V, T) = U(V, T_0) + \int_{T_0}^{T} C_V(V, T)\, dT, \tag{1.38}$$

$$H(p, T) = H(p, T_0) + \int_{T_0}^{T} C_p(p, T)\, dT. \tag{1.39}$$

Deci, energia internă poate fi dată în funcţie de temperatură, într-un interval (T_0, T), dacă se cunoaşte energia internă la o temperatură dată şi dacă se cunoaşte căldura molară la volum constant în funcţie de temperatură în intervalul de temperatură (T_0, T). Pentru a da entalpia ca funcţie de temperatură la presiune constantă, trebuie să cunoaştem valoarea entalpiei la o temperatură dată şi căldura molară C_p pentru intervalul de temperatură (T_0, T). În practică se lucrează mai mult la presiune constantă. Din acest motiv tabelele termodinamice dau în general dependenţa lui C_p de temperatură la o presiune bine determinată — de cele mai multe ori pentru 1 atm. Funcţia C_p se dă în forma

$$C_p = a + b\,T + C\,T^2 + \frac{c'}{T^2}\cdot \tag{1.40}$$

Fiecare funcţie de tipul (1.40) poate fi aplicată într-un domeniu determinat de temperatură. Aceste tabele au următoarea formă:

Substanţa	Coeficienţii ecuaţiei $C_p = C_p(T)$				Intervalul de temperatură recomandabil, °K	Eroarea probabilă %
	a	$b.10^3$	$c.10^6$	$c'.10^{-5}$		
$H_2(g)$	6,9469	−0,1999	—	0,4808	300—1500	0,49
$O_2(g)$	8,643	0,202	−1,030	—	298—1500	0,13
$H_2O(g)$	7,219	2,374	−0,267	—	298—1500	0,98

Să introducem noţiunea de *căldura molară medie* pentru intervalul de temperatură (T_0, T). Ecuaţia de definiţie a căldurii molare medii, notată cu $\overline{C}_p$, este

$$\overline{C}_p(T - T_0) = \int_{T_0}^{T} C_p\, dT. \tag{1.41}$$

Prin folosirea căldurii molare medii, din ecuaţia (1.39) găsim

$$H(p, T) = H(p, T_0) + \overline{C}_p(T - T_0). \tag{1.42}$$

§ 1.13. PROCESE REVERSIBILE FINITE. CLASIFICAREA ACESTOR PROCESE

Procesele reversibile finite cele mai importante sînt:
A. *procese izotermice*, în decursul cărora temperatura este constantă,
B. *procese izobare*, în care presiunea este constantă,
C. *procese izocore*, care decurg la volum constant,
D. *procese adiabatice*, în care nu are loc schimb de energie prin efect termic între corp şi mediul înconjurător,
E. *procese politrope*.

A. **Procese izotermice.** Să dăm schimbul de energie prin efect mecanic pentru aceste procese. Schimbul de energie (lucrul mecanic) pentru un proces diferențial este dat de expresia $-p\,dV$.

Exprimăm pe p în funcție de V şi T. Deoarece temperatura este constantă, p este o funcție de o singură variabilă V. Integrala acestei funcții între valorile volumelor corespunzătoare stării inițiale şi celei finale (V_1, respectiv V_2) ne dă tocmai schimbul de energie prin efectul mecanic:

$$A_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p\,(V, T)\,dV. \tag{1.43}$$

Să aplicăm formula (1.43) la gazele perfecte. Pentru un mol de gaz perfect avem

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Prin integrare găsim

$$A_{12} = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{1.44}$$

Să dăm şi schimbul de energie prin efect termic. Deoarece energia internă a unui gaz perfect depinde numai de temperatură, în cazul proceselor izotermice energia internă a gazului ideal nu variază. Din ecuația(1.22) găsim deci

$$A_{12} + Q_{12} = 0, \text{ sau } Q_{12} = -A_{12}.$$

Deci, în cazul procesului izotermic are loc transformarea mişcării mecanice în mişcare termică sau invers, transformarea mişcării termice în mişcare mecanică.

B. **Procese izobare.** Pentru un proces izobar, lucrul mecanic poate fi dat imediat pe baza ecuației (1.43),

$$A_{12} = p\,(V_1 - V_2).$$

Din ecuația (1.27) se vede că schimbul de energie prin efect termic pentru acest proces este egal cu variația entalpiei,

$$Q_{12} = H_2 - H_1,$$

unde H_1, H_2 sînt respectiv entalpiile în starea inițială şi finală.

C. **Procese izocore.** Schimbul de energie prin efect mecanic pentru acest proces este nul. Schimbul de energie prin efect termic este egal cu variația energiei interne,

$$Q_{12} = U_2 - U_1,$$

unde U_1, U_2 sînt respectiv energiile interne în starea inițială și finală.

D. **Procese adiabatice.** Procesele adiabatice sînt caracterizate prin absența efectului termic. Prima problemă pe care trebuie să o rezolvăm este de a preciza drumul procesului adiabatic.

Dacă U se exprimă în funcție de V și T, în baza ecuațiilor (1.20) și (1.26) avem

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + C_V(V, T)\, dT. \tag{1.45}$$

Dacă coeficientul lui dV îl notăm cu $A(V, T)$ și cel al lui dT cu $B(V, T)$ și se ia în considerare că pentru procesele adiabatice $\delta Q = 0$, găsim ecuația diferențială a adiabatelor

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{A(V, T)}{B(V, T)}. \tag{1.46}$$

Funcțiile $A(V, T)$ și $B(V, T)$ sînt continue și monovalente. Prin urmare prin fiecare punct al „spațiului de stare" (V, T) trece numai o singură curbă integrală a ecuației (1.46), numită *adiabată*. Curbele adiabatice formează deci o familie de curbe cu un singur parametru, familia curbelor adiabatice, cu o ecuație de forma

$$\sigma(V, T) = k, \tag{1.47}$$

unde k este o constantă.

Să dăm ecuația curbelor adiabatice, pentru un gaz perfect. Să efectuăm calculele pentru un interval de temperatură în care C_V variază foarte puțin cu temperatura, deci poate fi considerat ca o constantă. Ecuația (1.46) în cazul studiat, are forma

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{RT}{C_V V}.$$

Prin separarea variabilelor ajungem la ecuația

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}.$$

Prin integrare găsim

$$\ln T + \frac{R}{C_V}\ln V = \ln k.$$

Din această ecuație, dacă se ia în considerare că $C_p - C_V = R$ și $\frac{C_p}{C_V}$ se notează cu $\varkappa$, rezultă ecuația familiei de curbe adiabatice, pentru cazul cînd variabilele independente sînt V și T,

$$TV^{\varkappa-1} = k. \tag{1.48}$$

Cu ajutorul ecuației de stare a gazelor perfecte, în loc de variabilele T și V pot fi introduse variabilele p și V, sau variabilele p și T. După efectuarea unor calcule simple, ajungem la următoarele ecuații:

$$p\,V^{\varkappa} = k', \qquad Tp^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} = k'', \tag{1.49}$$

unde k' și k'' sînt constante.

Dacă cunoaștem drumul transformării, se poate evalua schimbul de energie prin efect mecanic. Să dăm schimbul de energie pentru un proces adiabatic al unui gaz perfect.

Folosind prima ecuație (1.49), se pot stabili următoarele relații:

$$p = p_1 V_1^{\varkappa} V^{-\varkappa}, \quad p_1 V_1^{\varkappa} = p_2 V_2^{\varkappa}.$$

Dacă expresia lui p se introduce în integrala de sub (1.43), prin integrare găsim

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1^{\varkappa}\left(V_2^{1-\varkappa} - V_1^{1-\varkappa}\right)}{\varkappa - 1},$$

de unde rezultă

$$A_{12} = \frac{-RT_1}{\varkappa-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\varkappa-1}\right] = \frac{-RT_1}{\varkappa-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}\right] = C_V(T_2 - T_1). \tag{1.50}$$

E. Procese politrope. În realitate, comprimarea și destinderea gazelor nu decurg nici adiabatic și nici izoterm, dar, în fiecare caz în parte, în funcție de condițiile concrete (viteza procesului, gradul de comprimare și de izolare a sistemului etc.), comportarea gazului se apropie de unul dintre aceste procese. Astfel de procese se numesc procese politrope. Ecuația curbelor politrope este dată de relația

$$p\,V^m = k,$$

unde k este o constantă, iar m este indicele politropei. Pe baza celor spuse pentru indicele politropei avem $1 < m < \varkappa$. Schimbul de energie prin efect mecanic pentru astfel de procese poate fi dat în mod cu totul analog cazului proceselor adiabatice.

§ 1.14. ENTROPIA EMPIRICĂ A UNUI CORP TERMODINAMIC

În legătură cu procesele adiabatice se poate introduce un nou parametru de stare, *entropia empirică*. Dacă se ia diferențiala totală a ambelor părți din ecuația (1.47), găsim

$$\frac{\partial \sigma}{\partial V}\,dV + \frac{\partial \sigma}{\partial T}\,dT = 0,$$

de unde

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{\frac{\partial \sigma}{\partial V}}{\frac{\partial \sigma}{\partial T}}.$$

Deoarece ecuația $\sigma = k$ este o integrală a ecuației (1.47), este valabilă ecuația

$$\frac{A}{B} = \frac{\frac{\partial \sigma}{\partial V}}{\frac{\partial \sigma}{\partial T}};$$

sau

$$\frac{A(V, T)}{\frac{\partial \sigma}{\partial V}} = \frac{B(V, T)}{\frac{\partial \sigma}{\partial T}} = \tau(V, T). \tag{1.51}$$

Din ecuația (1.51) rezultă că expresia (1.45) pentru δQ mai poate fi scrisă în forma

$$\delta Q = \tau(V, T)\, d\sigma(V, T). \tag{1.52}$$

Deci expresia δQ are factor integrant. Cu alte cuvinte: există o funcție cu care împărțind expresia lui δQ ajungem la o diferențială totală exactă. Funcția $\sigma(V, T)$ se numește funcție de *entropie empirică*. Acestei funcții poate să-i fie dată următoarea semnificație fizică: *Entropia empirică este o funcție de stare care variază numai în cazul cînd are loc un efect termic. În cazul proceselor adiabatice valoarea ei nu variază.*

În cele ce urmează vom presupune că funcția $\tau(V, T)$ are numai valori pozitive.

Dacă la fiecare curbă adiabatică facem să corespundă o valoare σ bine determinată prin funcția $\sigma(V, T)$, am dat o scară de entropie empirică. Principial, există o infinitate de scări de entropie empirică. Pentru a demonstra acest fapt să introducem funcția monotonă $F(\sigma)$. Diferențiala acestei funcții este

$$dF = \frac{dF}{d\sigma}\, d\sigma.$$

Dacă se scoate valoarea lui $d\sigma$ din această ecuație și se introduce în relația (1.52), ajungem la ecuația

$$\delta Q = \frac{\tau(V, T)}{\frac{dF}{d\sigma}}\, dF. \tag{1.53}$$

$\frac{dF}{d\sigma}$ este o funcție bine determinată de variabilele V și T. Ecuația (1.53) arată că în loc de funcția de entropie empirică σ poate fi folosită și funcția F,

Deci se pot da o infinitate de funcţii de entropie empirică. Fiecărei funcţii de entropie empirică îi corespunde un factor integrant bine determinat. Deoarece putem da o infinitate de funcţii de entropie empirică, putem afirma că există o infinitate de scări de entropie empirică.

BIBLIOGRAFIE

1. SADI CARNOT, *Reflexions sur la puissance motrice du feu*. Paris, 1824.
2. J.R. MAYER, Liebigs Ann. Chem., **42**, 233 (1842).
3. J. P. JOULE, Phil. Mag., **23**, 263, 347 şi 435 (1843).
4. H. von HELMHOLTZ, *Ueber die Erhaltung der Kraft*. Berlin, 1847.
5. W. THOMSON, Phil. Mag., **33**, 313 (1848).
6. J. TYNDALL, *Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung*. Braunschweig, 1867.
7. J. P. JOULE, *Der mechanische Wärmeäquivalent*. Braunschweig, 1872.
8. H.A. ROWLAND, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., **15**, 75 (1880).
9. O. REYNOLDS, W.H. MOORBY, Trans. Roy. Soc. (London) A, 190, p. 301, 1897.
10. P. DUHEM, *Traité d'énergétique ou de thermodynamique générale*. Vol. I şi II, Paris, 1911.
11. F. MICHAUD, Journ. chim. phys., **18**, 300 (1920).
12. M. BORN, Phys. Zs., **22**, 218 (1921).
13. Van der WAALS, KOHNSTAMM, *Lehrbuch der Thermostatik*. Leipzig, 1927.
14. W. HERZ, Zs. f. Electrochem., **33**, 155 (1927).
15. J.A. BEATTIE, Phys. Rev. (2), **31**, 680 (1928).
16. A. PRESS, Zs. f. Phys. 49, 306 (1928).
17. E. VERSCHAFFELT, C. R. Acad. Sci., Paris, **188**, 1037 (1929).
18. A. EUCKEN, *Energie und Wärmeinhalt*, *Handb. d. Exp. Phys*. Vol. 8, partea I, Leipzig, 1929.
19. S. VALENTINER, JOS. OTTO, P. W. BRIDGMAN, A. GLASER, P. HARTECK, K. PRZIBRAM, K.F HERZFELD, *Wärmeausdehnung, Zustandsgrössen und Theorien der Wärme*, *Handb. d. Exp. Phys*. Vol. 8, partea a 2-a, Leipzig, 1929.
20. M. PLANCK, *Vorlesungen über Thermodynamik*. Berlin-Leipzig, 1930.
21. E. FERMI, *Thermodynamics*. London-Glasgow, 1938.
22. W. F. GIAUQUE, Nature, **143**, 623 (1939).
23. ST. PROCOPIU, *Termodinamică*, Iaşi, 1948.
24. М. П. ВУКАЛОВИЧ, И. И. НОВИКОВ, *Уравнение состояния реального газа*. Москва, 1948.
25. N. D. PAPALEXI, *Curs de fizică*, Partea I, Bucureşti 1951.
26. М. А. ЛЕОНТОВИЧ, *Введение в термодинамику*. Москва-Ленинград, 1952.
27. А. Г. САМОЙЛОВИЧ, *Термодинамика и статистическая физика*. Москва, 1953.
28. Н. И. БЕЛОКОНЬ, *Термодинамика*. Москва-Ленинград, 1954.

CAPITOLUL II

PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

§ 2.1. ENTROPIA EMPIRICĂ A UNUI SISTEM ÎN ECHILIBRU TERMODINAMIC

În paragraful 1.14 am introdus pentru un singur corp termodinamic un nou parametru de stare, entropia empirică. O problemă foarte importantă este de a răspunde la următoarea intrebare : un sistem format din mai multe corpuri în echilibru poate fi caracterizat de o funcție de entropie empirică sau nu ? Cu alte cuvinte : expresia schimbului de energie prin efect termic al sistemului, pentru un proces reversibil și diferențial are sau nu factor integrant ? Să examinăm un sistem care se compune din două corpuri pentru care $n_i = \text{const}$. Starea sistemului poate fi dată prin trei variabile : V_1, volumul corpului 1, V_2, volumul corpului 2, și ϑ, temperatura empirică comună pentru cele două corpuri.

Expresia schimbului de energie pentru un proces diferențial și reversibil este dată de relația

$$dU = \delta Q - p_1 (V_1, \vartheta)\, dV_1 - p_2 (V_2, \vartheta)\, dV_2.$$

Din această relație, dacă U se exprimă în funcție de V_1, V_2, ϑ, ajungem la ecuația

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{V_1, V_2} d\vartheta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V_1}\right)_{V_2, \vartheta} + p_1\right] dV_1 + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V_2}\right)_{V_1, \vartheta} + p_2\right] dV_2. \qquad (2.1$$

Deci expresia lui δQ are forma

$$\delta Q = A (\vartheta, V_1, V_2)\, d\vartheta + B (\vartheta, V_1, V_2)\, dV_1 + C (\vartheta, V_1, V_2)\, dV_2 .$$

Din studiul matematic al acestei expresii reies următoarele

a) Expresia diferențială (2.1) are factor integrant numai în cazu cînd funcțiile A, B, C, satisfac ecuația

$$A \left(\frac{\partial B}{\partial V_2} - \frac{\partial C}{\partial V_1}\right) + B \left(\frac{\partial C}{\partial \vartheta} - \frac{\partial A}{\partial V_2}\right) + C \left(\frac{\partial A}{\partial V_1} - \frac{\partial B}{\partial \vartheta}\right) = 0.$$

Această ecuație poate fi stabilită foarte ușor. Dacă există factor integrant avem $\delta Q = \tau d\sigma$, unde τ și σ sînt funcții de ϑ, V_1, V_2. Funcțiile A, B, C se dau în felul următor:

$$A = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta}, \quad B = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial V_1}, \quad C = \tau \frac{\partial \sigma}{\partial V_2}.$$

Se ajunge la ecuația dată eliminînd funcțiile τ și σ din cele trei ecuații de mai sus.

Din cele arătate reiese că în cazul a două variabile independente avem întotdeauna factor integrant, dar nu putem afirma același lucru pentru cazul cînd numărul variabilelor independente este mai mare decît doi. Deci în acest ultim caz trebuie să recurgem la experiențe, pentru a stabili dacă expresia lui δQ are sau nu factor integrant.

b) Cînd expresia lui δQ nu are factor integrant, putem trece de la un punct al „spațiului" (V_1, V_2, ϑ), la oricare alt punct pe drumuri de-a lungul cărora $\delta Q = 0$. Acest fapt se demonstrează în felul următor. Se scrie ecuația

$$A d\vartheta + B dV_1 + C\, dV_2 = 0.$$

Dacă introducem în această ecuație o funcție arbitrară $V_2 = V_2(V_1, \vartheta)$ obținem o ecuație diferențială ordinară de gradul întîi. Rezolvînd această ecuație, în integrală apare o constantă arbitrară: $V_1 = V_1(\vartheta, C)$. Funcțiile $V_2 = V_2(V_1, \vartheta)$ și $V_1 = V_1(\vartheta, C)$ reprezintă o familie de curbe integrale cu un singur parametru. Deoarece tipul funcției V_2 este arbitrar și funcția V_1 conține un parametru arbitrar (C), întotdeauna poate fi dată o curbă integrală care trece prin punctele corespunzătoare stării inițiale și finale.

c) În cazul cînd expresia lui δQ are factor integrant, există familia de suprafețe $\sigma = \sigma(V_1, V_2, \vartheta)$ cu un singur parametru (σ) cu următoarele proprietăți: la o deplasare pe una din suprafețe $\delta Q = 0$ și la o trecere de la o suprafață la alta $\delta Q \neq 0$ (Ajungem la aceste rezultate avînd în vedere relația $\delta Q = \tau\, d\sigma$). Deci dintr-un punct al „spațiului" (V_1, V_2, ϑ), pe drumuri de-a lungul cărora $\delta Q = 0$, pot fi atinse numai punctele unei suprafețe care trece prin punctul considerat.

Teorema lui Carathéodory (1909) ne dă posibilitatea să răspundem la întrebarea pusă. Această teoremă poate fi formulată în felul următor:

În imediata apropiere a unei stări oarecare a unui sistem în echilibru termodinamic există stări care nu pot fi atinse printr-un proces adiabatic și reversibil, plecînd din starea dată.

Această teoremă exprimă faptul că efectul termic se deosebește în mod calitativ de celelalte efecte. În cazul cînd dintr-o stare inițială ar putea fi atinse toate stările posibile numai prin efecte nontermice, n-ar avea niciun rost să vorbim despre efectul termic, ca despre un efect calitativ diferit de celelalte efecte.

Din teorema lui Carathéodory rezultă că δQ *are factor integrant*. Se poate scrie deci ecuația

$$\delta Q = \tau(V_1, V_2, \vartheta)\, d\sigma\ (V_1, V_2, \vartheta), \tag{2.2}$$

unde τ este factorul integrant referitor la sistem, iar σ este funcția de entropie empirică pentru întregul sistem.

În cazul corpului termodinamic am arătat că există o infinitate de scări de entropie empirică. Putem afirma același lucru pentru sisteme care se compun din corpuri care sînt în echilibru termodinamic. Din aceste scări posibile, în practică ne folosim de o singură scară, scara de *entropie absolută*.

§ 2.2. ENTROPIA ABSOLUTĂ ȘI TEMPERATURA ABSOLUTĂ

Pentru a introduce scara de entropie absolută, ne folosim de faptul că efectul termic pentru un singur sistem este egal cu suma efectelor termice ale corpurilor luate în parte:

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2. \tag{2.3}$$

δQ_1 și δQ_2 au factori integranți pe care îi notăm cu τ_1 și τ_2. Avem deci relațiile

$$\delta Q_1 = \tau_1 (V_1, \vartheta)\, d\sigma_1 (V_1, \vartheta), \quad \delta Q_2 = \tau_2 (V_2, \vartheta)\, d\sigma_2 (V_2, \vartheta). \tag{2.4}$$

Pe baza ecuațiilor (2.2), (2.3), (2.4) găsim

$$\tau\, d\sigma = \tau_1\, d\sigma_1 + \tau_2 d\sigma_2,$$

de unde

$$d\sigma = \frac{\tau_1}{\tau}\, d\sigma_1 + \frac{\tau_2}{\tau}\, d\sigma_2 . \tag{2.5}$$

În loc de variabilele V_1, V_2, ϑ pot fi introduse ca variabile independente σ_1, σ_2, ϑ. În acest caz

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1}\, d\sigma_1 + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2}\, d\sigma_2 + \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta}\, d\vartheta. \tag{2.6}$$

Expresiile (2.6) și (2.5) sînt identice. Prin urmare au loc ecuațiile

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \frac{\tau_1}{\tau}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} = \frac{\tau_2}{\tau}, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \vartheta} = 0. \tag{2.7}$$

Din aceste ecuații reiese că σ nu depinde explicit de ϑ:

$$\sigma = \sigma (\sigma_1, \sigma_2).$$

Pe baza ecuațiilor (2.7) putem afirma același lucru pentru τ_1/τ și τ_2/τ. Prin urmare au loc următoarele ecuații:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\tau_1}{\tau} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\tau_2}{\tau} = 0,$$

de unde

$$\frac{\partial \ln \tau_1}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \ln \tau_2}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \ln \tau}{\partial \vartheta} . \tag{2.8}$$

τ_1 e funcție numai de σ_1 și ϑ, τ_2 e funcție de σ_2 și ϑ. Funcția τ depinde de σ_1, σ_2, ϑ. Deoarece σ_1, σ_2, ϑ sînt variabile independente, egalitățile (2.8) au loc numai atunci cînd expresiile care sînt egale depind în mod explicit numai de variabila ϑ, care intervine ca variabilă independentă pentru fiecare expresie. Pornind de la ecuația (2.8) se mai pot scrie deci ecuațiile

$$\frac{\partial \ln \tau}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \ln \tau_1}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \ln \tau_2}{\partial \vartheta} = g(\vartheta). \tag{2.9}$$

Din ecuațiile (2.9), prin integrare, găsim

$$\ln \tau = \int g(\vartheta)\, d\vartheta + \ln \sum (\sigma_1, \sigma_2),$$

$$\ln \tau_i = \int g(\vartheta)\, d\vartheta + \ln \sum_i (\sigma_i) \qquad (i = 1, 2).$$

Aceste ecuații mai pot fi scrise sub forma

$$\tau = \exp\left[\int g(\vartheta)\, d\vartheta\right] . \sum (\sigma_1, \sigma_2), \qquad \tau_i = \sum_i (\sigma_i) \exp\left[\int g(\vartheta)\, d\vartheta\right]. \tag{2.10}$$

Rezultatul obținut poate fi formulat în felul următor:

Pentru sistemele în echilibru, factorul integrant — pentru sistem și pentru fiecare corp în parte — poate fi dat ca un produs de două funcții. Una din aceste funcții este comună pentru sistem și corpuri depinzînd numai de temperatura empirică a sistemului. Celelalte funcții depind de entropia empirică pentru corpuri și de entropiile empirice ale corpurilor pentru sistem.

Funcția care depinde numai de temperatura empirică se numește *temperatură absolută* și se notează cu T. Pentru T avem

$$T(\vartheta) = C \exp\left[\int g(\vartheta)\, d\vartheta\right]. \tag{2.11}$$

Expresia lui T conține o constantă. Pentru a fixa valoarea acestei constante ne folosim de convenția că diferența între temperatura de fierbere și de înghețare a apei, la o presiune de 1 atm este egală cu 100 grade. Funcția $g(\vartheta)$ poate fi dată prin măsurători experimentale.

Dacă se introduc funcțiile

$$S_i = \frac{1}{C} \int \sum_i (\sigma_i)\, d\sigma_i + \text{const.},$$

expresiile schimbului de energie prin efect termic pentru fiecare corp în parte pot fi date sub forma

$$\delta Q_1 = T\, dS_1, \quad \delta Q_2 = T\, dS_2. \tag{2.12}$$

Funcțiile S_1 și S_2 se numesc funcții de *entropie absolută*. Se vede din ecuațiile (2.12) că temperatura absolută este factorul integrant, care cores-

punde funcției de entropie absolută. Pe baza ecuației (2.3) pentru sistem avem

$$\delta Q = T\,dS_1 + T\,dS_2 = T\,d\,(S_1 + S_2) = T\,dS, \tag{2.13}$$

de unde

$$S = S_1 + S_2 \tag{2.14}$$

Deci *entropia absolută a sistemului în echilibru este egală cu suma entropiilor absolute ale corpurilor componente.* Factorul integrant pentru expresia lui δQ este temperatura absolută atît pentru corpuri cît și pentru întregul sistem.

Cu aceasta am răspuns și la întrebarea pusă în paragraful 1.7. S-a arătat că expresia schimbului de energie prin efect termic, pentru un proces diferențial, are forma expresiilor găsite pentru celelalte efecte, fapt care arată între altele, că efectul termic nu este un efect fizic privilegiat.

§ 2.3. ENTROPIA ABSOLUTĂ A UNUI GAZ PERFECT

Avînd în vedere ecuația (1.45), expresia lui δQ pentru un gaz perfect poate fi dată prin

$$\delta Q = C_V\,dT + \frac{RT}{V}\,dV.$$

Factorul integrant al expresiei, pe baza celor spuse în paragraful 2.2, este T. Și într-adevăr, dacă se împarte expresia lui δQ prin T, găsim diferențiala totală exactă a unei funcții. Deci

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = d\,(C_V \ln T + R \ln V).$$

Funcția de *entropie absolută* este

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0, \tag{2.15}$$

unde S_0 este o constantă. Dacă în loc de variabilele independente T, V folosim variabilele independente T, p, sau p, V, găsim expresiile

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_0', \qquad \text{unde } S_0' = S_0 + R \ln R, \tag{2.16}$$

$$S = C_p \ln V + C_V \ln p + S_0'', \qquad \text{unde } S_0'' = S_0 - C_V \ln R. \tag{2.17}$$

Mult timp funcția de entropie absolută a fost întrodusă în următorul fel. S-a arătat prin diferite metode, că expresia schimbului de energie prin efect termic, în cazul gazului perfect, are ca factor integrant pe T. Deoarece pentru alte corpuri nu era cunoscută o ecuație de stare exactă, nu s-a putut arăta, că pentru corpuri și sisteme în echilibru factorul integrant este tot temperatura absolută. De aceea s-a presupus acest fapt. Justețea acestei presupuneri era dată de faptul că, prin aplicarea ei, s-au găsit rezultate confirmate prin experiență. Cele spuse în paragrafele 2.1 și 2.2

arată că teorema lui Carathéodory face posibilă demonstrarea generală a faptului că pentru corpuri și sisteme în echilibru δQ are întotdeauna ca factor integrant pe T. Această demonstrație nu presupune cunoașterea ecuației de stare a corpurilor sau a sistemelor.

§ 2.4. DETERMINAREA EMPIRICĂ A FUNCȚIILOR U, S ȘI T

În capitolul I am arătat că temperatura empirică este parametrul familiei de curbe izoterme, iar entropia empirică este parametrul familiei de curbe adiabate. S-a mai arătat că temperatura și entropia absolută pot fi exprimate ca funcții monotone ale unei funcții oarecare de temperatură empirică, respectiv entropie empirică:

$$T = T(\vartheta), \quad S = S(\sigma). \tag{2.18}$$

Pe baza ecuației (2.13) putem scrie

$$\delta Q = T(\vartheta)\frac{dS(\sigma)}{d\sigma}\,d\sigma = dU + p\,dV,$$

de unde ajungem la ecuația

$$dU = \left[T(\vartheta)\frac{dS}{d\sigma} - p\frac{\partial V}{\partial\sigma}\right]d\sigma - p\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\,d\vartheta. \tag{2.19}$$

Deoarece dU este o diferențială totală exactă, este valabilă relația

$$\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left[T(\vartheta)\frac{dS}{d\sigma} - p\frac{\partial V}{\partial\sigma}\right] = -\frac{\partial}{\partial\sigma}\left[p\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\right],$$

de unde rezultă ecuația

$$\frac{dS(\sigma)}{d\sigma}\frac{dT(\vartheta)}{d\vartheta} = \frac{\partial V}{\partial\sigma}\frac{\partial p}{\partial\vartheta} - \frac{\partial V}{\partial\vartheta}\frac{\partial p}{\partial\sigma} = \frac{\partial(V,p)}{\partial(\sigma,\vartheta)}. \tag{2.20}$$

Pe baza ecuației (2.20) poate fi trasă concluzia că determinantul funcțional $\partial(V,p):\partial(\sigma,\vartheta)$ este totdeauna un produs de două funcții cu o singură variabilă, cu variabilele independente σ, respectiv ϑ. Să notăm aceste funcții cu $\alpha(\sigma)$ și $\beta(\vartheta)$. Din ecuația

$$\frac{dS(\sigma)}{d\sigma}\frac{dT(\vartheta)}{d\vartheta} = \alpha(\sigma)\cdot\beta(\vartheta),$$

prin separare de variabile, găsim

$$\frac{1}{\alpha(\sigma)}\frac{dS(\sigma)}{d\sigma} = \frac{\beta(\vartheta)}{\dfrac{dT(\vartheta)}{d\vartheta}}.$$

Deoarece partea întîia a ecuației depinde numai de σ, iar partea a doua a ecuației numai de ϑ, avînd în vedere că σ și ϑ sînt variabile indepen-

dente, putem afirma că cele două expresii pot fi egale numai în cazul cînd au valori constante. Să notăm această valoare constantă cu K. Ajungem deci la ecuațiile

$$\frac{dS(\sigma)}{d\sigma} = K\,\alpha(\sigma), \qquad \frac{dT(\vartheta)}{d\vartheta} = \frac{1}{K}\,\beta(\vartheta).$$

Din aceste ecuații, prin integrare, găsim

$$T(\vartheta) = \int \frac{\beta(\vartheta)}{K}\,d\vartheta + T_0, \tag{2.21}$$

$$S(\sigma) = K\int \alpha(\sigma)\,d\sigma + S_0. \tag{2.22}$$

Cu ajutorul funcțiilor (2.21), (2.22), din ecuația (2.19) se obține U în funcție de σ și ϑ:

$$U = f(\sigma, \vartheta) + U_0.$$

În acest paragraf am rezolvat deci următoarea problemă: *Se cunoaște o funcție de entropie empirică și o funcție de temperatură empirică pentru corpul studiat. Folosind aceste funcții se poate da temperatura absolută, entropia absolută și energia internă a corpului.*

§ 2.5. DETERMINAREA FUNCȚIILOR T, S ȘI U PENTRU UN GAZ PERFECT

O funcție de temperatură empirică pentru un gaz perfect este

$$\vartheta = pV.$$

O funcție de entropie empirică pentru un gaz perfect este funcția

$$\sigma = p\,V^{\varkappa}.$$

Prin diferențiere logaritmică găsim

$$\frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial V} = \frac{\varkappa}{V}, \qquad \frac{1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial p} = \frac{1}{p},$$

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial V} = \frac{1}{V}, \qquad \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial p} = \frac{1}{p}.$$

Folosind aceste ecuații obținem

$$\frac{\partial(\sigma, \vartheta)}{\partial(V, p)} = \frac{\sigma\vartheta}{pV}(\varkappa - 1) = (\varkappa - 1)\,\sigma.$$

Deci determinantul funcțional $\partial(V, p) : \partial(\sigma, \vartheta)$, care figurează în ecuația (2.20), va avea valoarea

$$\frac{\partial(V, p)}{\partial(\sigma, \vartheta)} = \frac{1}{(\varkappa - 1)\,\sigma}.$$

Prin urmare funcțiile $\beta(\vartheta)$ și $\alpha(\sigma)$ vor fi

$$\beta(\vartheta) = 1, \qquad \alpha(\sigma) = \frac{1}{(\varkappa - 1)\sigma}. \tag{2.23}$$

Folosind ecuațiile (2.21) și (2.22), găsim

$$T(\vartheta) = \frac{1}{K}\vartheta + T_0, \qquad S(\sigma) = \frac{K}{\varkappa - 1}\ln\sigma + S_0. \tag{2.24}$$

Înlocuind expresiile lui T și S în ecuația (2.19), ajungem la ecuația

$$dU = TdS - pdV = \left(\frac{1}{K}\vartheta + T_0\right)\frac{K}{\varkappa - 1}d\ln\sigma - p\,dV =$$

$$= \frac{KT_0}{\varkappa - 1}d\ln\sigma + \frac{\vartheta}{\varkappa - 1}\frac{d\sigma}{\sigma} - \vartheta\frac{dV}{V} =$$

$$= \frac{KT_0}{\varkappa - 1}d\ln\sigma + \frac{\vartheta}{\varkappa - 1}d\left[\ln\left(\sigma V^{1-\varkappa}\right)\right] =$$

$$= \frac{KT_0}{\varkappa - 1}d\ln\sigma + \frac{1}{\varkappa - 1}d\vartheta.$$

Prin integrare găsim

$$U = \frac{KT_0}{\varkappa - 1}\ln\sigma + \frac{\vartheta}{\varkappa - 1} + U_0 = \frac{KT_0}{\varkappa - 1}\ln\left(\vartheta V^{\varkappa - 1}\right) + \frac{\vartheta}{\varkappa - 1} + U_0.$$

Dar experiența lui Joule arată că energia internă a unui gaz perfect nu depinde de volum. Din acest motiv trebuie să avem $T_0 = 0$. Se vede că K este egal cu R (constanta universală a gazelor). Deci pentru T, S și U avem

$$T = \frac{1}{R}\vartheta, \qquad S = \frac{R}{\varkappa - 1}\ln\left(pV^{\varkappa}\right) + S_0, \qquad U = \frac{RT}{\varkappa - 1} + U_0.$$

Rezultatul obținut este în concordanță cu rezultatele precedente.

§ 2.6 INVARIANȚA LUI T, U ȘI S

Am văzut că există o infinitate de funcții de temperatură empirică. Între aceste funcții pot fi date relații funcționale monotone. Dacă notăm cu σ și σ^* două funcții de entropie empirică și cu ϑ, ϑ^* două funcții de temperatură empirică, trebuie să avem relațiile monotone:

$$\sigma = \sigma(\sigma^*), \qquad \vartheta = \vartheta(\vartheta^*).$$

În paragraful 2.5 am arătat că, pornind de la o funcție de temperatură empirică și de la o funcție de entropie empirică, pot fi date funcțiile T, S, U.

Se pune următoarea problemă: expresiile găsite pentru T, S și U nu depind oare de alegerea funcțiilor de temperatură empirică și de entropie empirică?

Pentru a răspunde la această întrebare, să presupunem că funcțiilor σ și ϑ le corespund funcțiile T, S, U, iar funcțiilor σ^*, ϑ^* le corespund funcțiile T^*, S^*, U^*. Pentru aceste funcții pe baza celor spuse în paragraful 2.4, sînt valabile următoarele ecuații:

$$dU^* + p\,dV = T^*(\vartheta^*)\,\frac{dS^*(\sigma^*)}{d\sigma^*}\,d\sigma^*, \tag{2.25}$$

$$\frac{dS^*(\sigma^*)}{d\sigma^*}\cdot\frac{dT^*(\vartheta^*)}{d\vartheta^*} = \frac{\partial(V,p)}{\partial(\sigma^*,\vartheta^*)}. \tag{2.26}$$

Pentru determinantul funcțional din ecuația a doua avem

$$\frac{\partial(V,p)}{\partial(\sigma^*,\vartheta^*)} = \frac{\partial(V,p)}{\partial(\sigma,\vartheta)}\cdot\frac{d\sigma}{d\sigma^*}\cdot\frac{d\vartheta}{d\vartheta^*}. \tag{2.27}$$

Folosind ecuațiile (2.20), (2.26), (2.27) găsim

$$\frac{dT^*}{d\vartheta^*} = \frac{dT}{d\vartheta}\cdot\frac{d\vartheta}{d\vartheta^*}, \qquad \frac{dS^*}{d\sigma^*} = \frac{dS}{d\sigma}\,\frac{d\sigma}{d\sigma^*}.$$

Din aceste ecuații, prin integrare, ajungem la ecuațiile

$$T^*(\vartheta^*) = T(\vartheta), \qquad S^*(\sigma^*) = S(\sigma). \tag{2.28}$$

Deci T și S este invariant față de alegerea funcțiilor de temperatură empirică și entropie empirică.

Putem demonstra același lucru despre funcția U. Pentru aceasta folosim relațiile (2.25) și (2.28). Pe baza acestor ecuații găsim

$$dU^* + p\,dV = T(\vartheta)\,\frac{dS}{d\sigma}\,\frac{d\sigma}{d\sigma^*}\,d\sigma^* = T(\vartheta)\,dS.$$

Deci pentru determinarea funcției U^* avem aceeași ecuație — ecuația (2.19) — ca și pentru determinarea funcției U. De aceea

$$U^* = U.$$

Deci *funcția de energie internă este invariantă față de alegerea funcțiilor empirice.*

Observație. În cele precedente am introdus noțiunile de entropie empirică, entropie absolută și temperatură absolută pentru un sistem sau un corp în echilibru termodinamic. La introducerea funcției de entropie empirică ne-am folosit de teorema lui Carathéodory, enunțată în anul 1909. Profesorul F a r k a s G y u l a din Cluj (1895) și N. N. S c h i l l e r din Kiev (1897) au folosit teoreme analoage, respectiv metode analoage cu cele folosite de C. Carathéodory. Lucrările lor însă au fost uitate. Deci este just ca metoda folosită în paragrafele precedente să o numim metoda Gy. Farkas-N. N. Schiller-C. Carathéodory.

§ 2.7. O ALTĂ METODĂ PENTRU A INTRODUCE FUNCȚIILE DE ENTROPIE ABSOLUTĂ ȘI TEMPERATURĂ ABSOLUTĂ

În paragraful 1.2 am amintit că starea corpului (dacă nu are loc schimb de materie între corp și mediul înconjurător) variază datorită diferitelor efecte. Putem afirma același lucru pentru un sistem. Să împărțim efectele în două grupe: efecte termice și efecte nontermice. Să notăm schimbul de energie la efectul termic cu δQ, iar schimbul de energie la efectele nontermice cu δA. Pe baza celor arătate în paragraful 1.7 putem afirma că expresia lui δA are forma

$$\delta A = \sum y_i \, dx_i .$$

Partington a formulat următoarea teoremă:

Schimbul de energie prin efecte nontermice între sistem și mediul înconjurător pentru procese reversibile și izotermice depinde numai de starea inițială și finală și este independent de drumul procesului.

Valabilitatea acestei teoreme este confirmată de experiență. Din teoremă reiese că există o funcție, pe care o vom nota cu F și o vom numi *energie liberă*, cu următoarele proprietăți:

a) este funcție de variabilele x_i și ϑ.

b) pentru un proces *izotermic* avem

$$d_\vartheta F = d_\vartheta A. \tag{2.29}$$

Prin indicele ϑ am scos în evidență că variațiile trebuie luate la temperatură constantă. Avînd în vedere că

$$d_\vartheta F = dF - \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_{x_i} d\vartheta, \tag{2.30}$$

ținînd seama de principiul întîi al termodinamicii, și folosind expresiile (2.29) și (2.30) obținem

$$dU = \delta Q + dF - \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_{x_i} d\vartheta. \tag{2.31}$$

F este funcție de x_i și ϑ. Putem afirma deci același lucru despre $-(\partial F/\partial \vartheta)_{x_i}$. Să notăm această funcție cu σ. Avem deci

$$\sigma(x_i, \vartheta) = -\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_{x_i}. \tag{2.32}$$

Din ecuația (2.31) rezultă

$$d(U - F) = \delta Q + \sigma \, d\vartheta.$$

Partea întîia a ecuației este o diferențială totală exactă. Putem afirma deci același lucru despre partea a doua a ecuației. Partea a doua a ecuației este o diferențială totală exactă în cazul cînd

$$\delta Q = \vartheta \, d\sigma. \tag{2.33}$$

Din ecuația (2.33) reiese că δQ, pentru un sistem termic omogen, are întotdeauna un factor integrant. Factorul integrant este o funcție oarecare de temperatură empirică. Acesată funcție poate să fie prin urmare și funcția de temperatură absolută, definită în paragraful 1.4. Funcția S, corespunzătoare temperaturii absolute, o putem numi ca mai sus funcție de *entropie absolută*.

Pentru funcțiile S și F avem deci următoarele relații : pe baza ecuației (2.32) avem

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{x_i}, \tag{2.34}$$

iar pe baza ecuației (2.29) obținem

$$y_i = \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{x_j,\, T}. \tag{2.35}$$

§ 2.8. PROCESE CICLICE. POSIBILITATEA DE A TRANSFORMA MIȘCAREA MECANICĂ ÎN MIȘCARE TERMICĂ ȘI MIȘCAREA TERMICĂ ÎN MIȘCARE MECANICĂ CU AJUTORUL PROCESELOR CICLICE

Un proces se numește ciclic, dacă drumul procesului în „spațiul de stare" este reprezentat printr-o curbă închisă. La aceste procese starea inițială și cea finală coincid. În acest paragraf ne mărginim numai la procese cvasistatice-reversibile.

Să examinăm ciclul lui Carnot, care a jucat un rol foarte important în dezvoltarea termodinamicii. Pentru a efectua acest proces ciclic, trebuie să avem la dispoziție un corp termodinamic și două rezervoare de temperatură T_1, respectiv T_2. Un rezervor se caracterizează prin următoarele : are capacitatea calorică mult mai mare decît corpul, din care cauză la un schimb de energie prin efect termic temperatura lui practic nu variază. Ciclul Carnot se compune din două procese izotermice și două procese adiabatice (fig. 2). Să caracterizăm ciclul „direct".

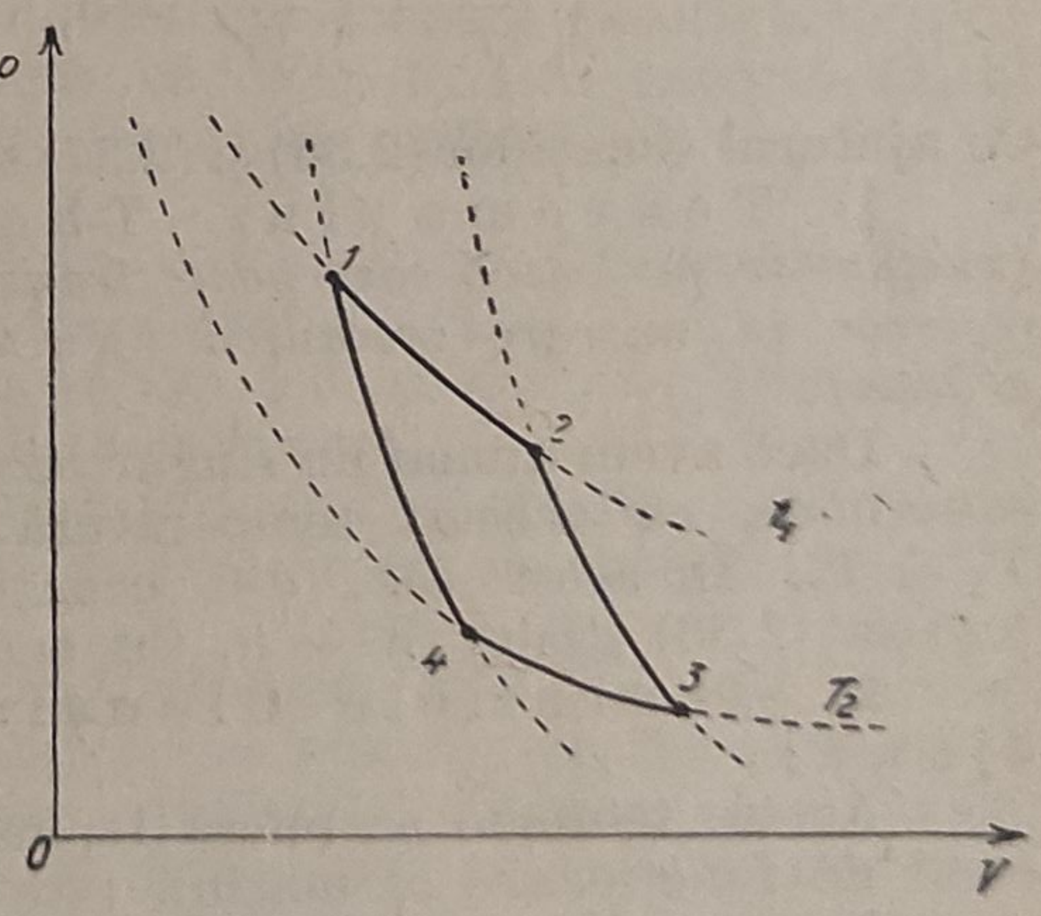


Fig. 2. — Drumul procesului în ciclul Carnot.

În starea inițială, notată cu *1*, corpul termodinamic este în echilibru cu rezervorul de temperatură T_1.

Primul proces. Efectuăm o transformare izotermică prin care corpul trece din starea *1* în starea *2*.

Procesul al doilea. Pornind din starea *2*, corpul trece printr-un proces adiabatic în starea *3*, în care temperatura corpului este T_2.

Procesul al treilea. Corpul se pune în contact cu rezervorul de temperatură T_2 şi se efectuează un proces izotermic, prin care corpul trece din starea *3* în starea *4*.

Procesul al patrulea. Corpul este adus din starea *4* în starea *1*, printr-un proces adiabatic.

La un ciclu Carnot „invers", drumul procesului este $1-4-3-2-1$.

Să stabilim ecuaţiile care caracterizează procesul. Să notăm schimbul de energie prin efect termic pentru procesele izotermice cu Q_1, respectiv Q_2. Aceste mărimi au valori pozitive, dacă corpul primeşte energie. Dacă corpul cedează energie în timpul procesului, mărimile introduse au valori negative.

Să notăm schimbul de energie ce are loc prin efect mecanic între corp şi mediul înconjurător, pentru întregul proces, cu A. Dacă corpul primeşte energie se ia $A > 0$, iar contrar se ia $A < 0$. Cînd $A > 0$, mediul înconjurător efectuează lucru mecanic asupra corpului, în caz contrar corpul dezvoltă lucru mecanic. Deseori în loc de A se foloseşte W, legat de acesta prin relaţia $A = -W$.

Avînd în vedere că starea iniţială şi finală coincid, putem afirma că variaţia parametrilor de stare pentru procesul ciclic este nulă. Ţinînd seama de aceasta pentru funcţiile U şi S găsim ecuaţiile

$$Q_1 + Q_2 - W = 0, \qquad \text{sau} \quad W = Q_1 + Q_2, \tag{2.36}$$

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_1} + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_2} = 0, \qquad \text{sau} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{2.37}$$

Cu ajutorul ecuaţiilor (2.36) şi (2.37) se pot demonstra mai multe teoreme:

1) Teorema lui Thomson. *Nu există o maşină cu funcţionare periodică care poate transforma mişcarea termică a unui singur rezervor în mişcare mecanică (Nu există un perpetuum mobile de speţa a doua).*

Dacă avem numai un singur rezervor, ciclul se reduce la două procese izotermice, cu aceeaşi temperatură. Deci în (2.37) trebuie să punem $T_1 = T_2$. În acest caz, din ecuaţie reiese că $Q_1 + Q_2 = 0$. Folosind ecuaţia (2.36) găsim $W = 0$. Cu aceasta teorema este demonstrată.

2) Teoremele Clausius—T. Ehrenfest-Afanassjewa:

Aceste teoreme se referă la maşini cu funcţionare periodică. Procesul de funcţionare al maşinii este ciclic, cvasistatic şi reversibil.

Pentru ciclul „direct" avem două teoreme:

a. *Maşina transformă mişcarea termică în mişcare mecanică (efectuează lucru mecanic; realizînd un transport al mişcării termice de la rezervorul cu temperatura mai ridicată la rezervorul cu temperatura mai scăzută.*

b. *Intercalînd între două rezervoare o maşină care transportă mişcarea termică de la sursa caldă la sursa rece, maşina va dezvolta lucru mecanic.*

Pentru ciclul invers avem următoarele teoreme:

c. *Transportul mişcării termice de la rezervorul cu temperatura mai mică la rezervorul cu temperatura mai ridicată poate fi realizat, dacă maşina primeşte mişcare mecanică de la mediul înconjurător.*

d. *Efectuînd lucru mecanic, se poate realiza ca maşina să transporte mişcare termică de la o sursă cu temperatura mai mică la una cu temperatura mai mare.*

Demonstraţia teoremelor. Deoarece temperatura absolută are întotdeauna valoare pozitivă

$$T_1 > T_2 > 0. \tag{2.38}$$

Avînd în vedere ecuaţia (2.37) şi relaţia (2.38) găsim

$$\operatorname{sgn} Q_1 = -\operatorname{sgn} Q_2. \tag{2.39}$$

Din ecuaţia (2.37) se mai vede că

$$|Q_1| > |Q_2|.$$

Avînd în vedere această inegalitate, pe baza ecuaţiei (2.36), putem afirma

$$\operatorname{sgn} W = \operatorname{sgn} Q_1. \tag{2.40}$$

Deci raportul

$$\eta = \frac{W}{Q_1},$$

numit *randament* al ciclului, are întotdeauna valoare pozitivă.

T e o r e m a *a*) Să presupunem că $W > 0$. Din ecuaţia (2.40) rezultă că, în acest caz, $Q_1 > 0$, iar din (2.39) rezultă că $Q_2 < 0$. Cu aceasta teorema este demonstrată.

T e o r e m a *b*) Să presupunem că $Q_1 > 0$ şi $Q_2 < 0$. Din ecuaţia (2.40) rezultă că $W > 0$. Teorema este deci demonstrată.

T e o r e m a *c*) Să presupunem, că $Q_1 < 0$ şi $Q_2 > 0$. Din aceste relaţii rezultă $W < 0$, ceea ce era de demonstrat.

T e o r e m a *d*) Să presupunem că $W < 0$. Din ecuaţia (2.40) găsim că $Q_1 < 0$, iar din ecuaţia (2.39) $Q_2 > 0$, ceea ce era de demonstrat.

Observaţie

a) Dacă numărul variabilelor independente este doi, atît curbele izotermice cît şi curbele adiabatice sînt curbe plane. O curbă izotermică oarecare şi o curbă adiabatică oarecare, aparţinînd aceluiaşi corp, au un singur punct comun. Acest fapt poate fi demonstrat cu ajutorul teoremei lui Thomson. Să presupunem că curbele amintite au mai multe puncte comune. Să avem în vedere segmentele de curbă între două puncte de intersecţii vecine. Pornind din starea corespunzătoare unor puncte de intersecţie, trecînd prin punctul de intersecţie vecin, putem efectua un proces ciclic. Procesul se compune dintr-un proces adiabatic şi un proces izotermic. Pentru funcţionarea periodică a maşinii cu ciclul de mai sus este necesar numai un singur rezervor. În decursul mişcării maşina ar transforma mişcarea termică a rezervorului în mişcare mecanică. Or, aceasta nu este posibil. Prin urmare o curbă izotermică oarecare şi o curbă adiabatică oarecare pot avea numai un singur punct de intersecţie.

b) La demonstraţia teoremelor Clausius — T. Ehrenfest-Afanassjewa am presupus *că temperatura absolută are valoare pozitivă pentru fiecare corp sau sistem*. Acest fapt trebuie privit ca o teoremă independentă de cele formulate în paragrafele precedente deoarece teoremele formulate în capitolul I şi în acest capitol nu au drept consecinţă faptul că temperatura absolută este întotdeauna pozitivă.

§ 2.9. RANDAMENTUL MAŞINILOR TERMICE CU FUNCŢIONARE PERIODICĂ

În acest paragraf vom examina numai cazul cînd procesul funcţionării este un proces cvasistatic şi reversibil. Cele spuse în paragraful precedent au o importanţă practică foarte mare, deoarece *maşinile termice* au o funcţionare periodică şi realizează transformarea reciprocă a mişcării termice şi mecanice. *Motoarele termice* realizează transformarea mişcării termice în mişcare mecanică. Deci pentru funcţionarea lor sînt aplicabile teoremele referitoare la ciclul direct. Motorul (în cazul cel mai simplu motorul este un corp, de exemplu un gaz, care se află într-un vas înzestrat cu un piston mobil) se intercalează între două rezervoare : cazanul — cu temperatura mai mare — şi un rezervor cu temperatura mai mică, care poate fi, de exemplu, mediul înconjurător. *Maşinile frigorifere* se intercalează între corpuri cu temperatură diferită şi fac posibilă transportarea mişcării termice din rezervorul (corpul) cu temperatura mai mică în rezervorul (corpul) cu temperatura mai mare. Aceste maşini, care realizează un ciclu invers, fac posibilă transformarea mişcării mecanice în mişcare termică.

O mărime foarte importantă care caracterizează motoarele termice este randamentul definit prin

$$\eta = \frac{W}{Q_1}. \tag{2.41}$$

Această mărime ne arată, în cazul ciclului direct, în ce măsură mişcarea termică primită de la rezervorul cu temperatura mai mare se transformă în mişcare mecanică. Pe baza ecuaţiilor (2.36) şi (2.37) expresia (2.41) devine

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{2.42}$$

Dacă se presupune că T_2 nu poate fi nul, găsim că randamentul este întotdeauna mai mic decît unitatea ($\eta < 1$).

Se pune următoarea problemă : nu există oare o maşină termică (la funcţionarea căreia se folosesc rezervoarele cu temperatură T_1 şi T_2) pentru care randamentul este mai mare decît randamentul unei maşini care realizează ciclul Carnot? Este vorba numai de procese cvasistatice reversibile.

Randamentul unui ciclu diferit de ciclul Carnot va fi dat de expresia

$$\eta = \frac{W}{Q_P}, \text{ unde } Q_P = \int_P \delta Q = \int_P |\delta Q|.$$

Indicele P arată că integrala este luată pe acele porțiuni ale ciclului pentru care $\delta Q > 0$.

W este dat de ecuația

$$W = \int_P \delta Q + \int_N \delta Q = Q_P - \int_N |\delta Q| = Q_P - Q_N.$$

Indicele N arată că integrala este luată pe acele porțiuni ale ciclului pentru care $\delta Q < 0$.

Deoarece variația de entropie pentru un proces ciclic este nul, avem

$$\int_P \frac{|\delta Q|}{T} - \int_N \frac{|\delta Q|}{T} = 0.$$

Dar

$$\int_P \frac{|\delta Q|}{T} \geqslant \frac{\int_P |\delta Q|}{T_1} = \frac{Q_P}{T_1}, \quad \int_N \frac{|\delta Q|}{T} \leqslant \frac{\int_N |\delta Q|}{T_2} = \frac{Q_N}{T_2}.$$

Avînd în vedere aceste relații găsim

$$\frac{Q_P}{T_1} - \frac{Q_N}{T_2} \leqslant 0.$$

Pentru randamentul ciclului găsim

$$\eta = \frac{W}{Q_P} = \frac{Q_P - Q_N}{Q_P} = 1 - \frac{Q_N}{Q_P} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{2.43}$$

Deci randamentul dat de (2.42) este randamentul maxim care poate fi atins cu ajutorul unei mașini cu funcționare ciclică.

Mașinile frigorifere, care realizează un ciclu Carnot „invers", fac posibil transportul de mișcare termică din rezervorul cu temperatura mai mică în rezervorul cu temperatura mai mare. Pentru aceste mașini se poate defini randamentul și în alt mod: să stabilim ce cantitate de mișcare termică pierde rezervorul cu temperatura mai mică pentru $W = 1$. Avînd în vedere că W și Q_2 au semne diferite, ecuația de definiție a randamentului va fi

$$\eta^* = -\frac{Q_2}{W} = \frac{-Q_2}{Q_1 + Q_2}.$$

Folosind ecuația (2.37) găsim

$$\eta^* = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \tag{2.44}$$

Se vede că $0 < \eta^* < \infty$. Randamentul definit mai sus este o funcție monoton descrescătoare de variabila T_1/T_2.

Din cele de mai sus reiese că mașina termică cu funcționare periodică transformă în mișcare mecanică, în decursul ciclului direct, numai o parte a mișcării termice primită de la rezervorul cu temperatura mai mare. În decursul ciclului invers, mișcarea mecanică cheltuită se transformă în întregime în mișcare termică. Din acest fapt uneori se trag concluzii greșite.

Unii cercetători „aplică" cele spuse mai sus pentru întregul Univers. Ei susțin că, în cazul transformării reciproce a mișcării mecanice și termice, există o direcție de transformare preferențiată : transformarea mișcării termice în mișcare mecanică are loc într-o măsură mai mică decît transformarea mișcării mecanice în mișcare termică. Ei ajung la următoarea concluzie : cantitatea de mișcare termică crește încontinuu pe seama mișcării mecanice, pînă cînd mișcarea mecanică dispare și se transformă în întregime în mișcare termică. Această stare a Universului ar însemna „moartea termică" a acestuia. Concluzia aceasta este însă cu totul greșită. Acei fizicieni, care vorbesc despre „moartea termică", aplică rezultatele obținute pentru procese ciclice și, în special pentru mașinile termice, întregului Univers. Dar Universul reprezintă o mulțime de mașini termice care efectuează procese ciclice? Evident că nu! În natură are loc transformarea *reciprocă* a formelor de mișcare, nu prin cicluri ci în mod direct. Dar în cazul acesta poate avea loc atît transformarea mișcării termice în mișcare mecanică, cît și transformarea mișcării mecanice în mișcare termică cu randamentul 100%. Un exemplu pentru acest caz este dat în paragraful 1.13. Deci în cazul proceselor neciclice nici o direcție de transformare nu este preferențiată față de cealaltă.

Primul care arată că teoria „morții termice" a Universului este o teorie idealistă, antiștiințifică, a fost Engels. În lucrarea *Dialectica naturii* F. Engels scrie*) :

„Indistructibilitatea mișcării nu poate fi înțeleasă numai din punct de vedere cantitativ, ea trebuie înțeleasă și din punct de vedere calitativ... O mișcare care a pierdut însușirea de a se transforma în diferitele forme ce-i sînt proprii mai are, ce-i drept, încă dynamis (potențialitate), dar nu mai are energia (eficacitate) și este deci în parte distrusă".

„*Al doilea principiu al lui Clausius* etc. poate să se prezinte oricum. În orice caz se pierde energie, dacă nu cantitativ, cel puțin calitativ. *Entropia nu poate fi distrusă pe cale naturală, dar în schimb poate fi creată.* Ceasul universului a trebuit să fie mai întîi întors, apoi el merge înainte pînă cînd ajunge în stare de echilibru, stare din care numai o minune va putea să-l scoată și să-l pună din nou în mișcare. Energia cheltuită pentru întoarcerea ceasului a dispărut, cel puțin calitativ, și nu poate fi restabilită decît pe calea *impulsului din afară*. Deci impulsul din afară a fost necesar și la început ; deci cantitatea de mișcare din univers, respectiv

*) F. Engels, *Dialectica naturii*. Ed. de stat pentru literatură politică, București, 1954, p. 21.

de energie, nu e mereu aceeaşi ; deci energia a trebuit să fie creată ; deci ea poate fi creată ; deci ea poate fi distrusă. *Ad absurdum* ! (Pînă la absurd)"*).

Deci F. Engels, pornind de la legea conservării şi transformării mişcării, arată că formele de mişcare ale materiei se „conservă", adică nu se va atinge o stare a materiei în mişcare, în care una din formele de mişcare dispare (de ex., mişcarea mecanică) şi se transformă cu totul într-o altă formă de mişcare (mişcare termică). Tezele de mai sus ale lui F. Engels sînt confirmate de toate datele ştiinţei. În concluzie, putem spune că teoriile referitoare la „moartea termică" a Universului sînt teorii idealiste, antiştiinţifice.

Observaţie în legătură cu ciclul Carnot. Un ciclu Carnot se poate efectua şi în felul următor : se folosesc două rezervoare cu temperaturile T_1, respectiv T_2, şi un corp dielectric cu volum constant, care este supus acţiunii unui cîmp electric omogen. Pentru corpul dielectric, pe baza ecuaţiei (1.21) avem

$$dU' = \delta Q + VE\,dP.$$

Această ecuaţie este analoagă cu ecuaţia

$$dU = \delta Q - p\,dV.$$

Se vede că rolul mărimilor $-p$ şi V îl joacă mărimile E şi VP. Toate rezultatele obţinute în studiul transformării mişcării termice în mişcare mecanică şi invers, sînt valabile deci şi pentru transformarea mişcării electrice în mişcare termică şi pentru transformarea mişcării termice în mişcare electrică. În teoremele referitoare la transformarea reciprocă a mişcării termice şi mecanice, va trebui să introducem în acest caz în loc de mişcarea mecanică *mişcarea electrică*.

Cele stabilite pentru corpurile dielectrice pot fi stabilite şi pentru corpurile paramagnetice, în cazul cărora se poate studia transformarea reciprocă a mişcării termice şi magnetice prin procese ciclice.

§ 2.10. VARIAŢIA ENTROPIEI LA PROCESE ADIABATICE-IREVERSIBILE

Procesele ireversibile pot fi împărţite în două grupe :

A. *Procese ireversibile datorite vitezei finite a procesului*. Acestea la o viteză foarte mică a procesului sînt practic reversibile.

B. *Procese ireversibile propriu-zise*. Aceste procese sînt ireversibile independent de viteza cu care decurge procesul.

În cele ce urmează vom studia variaţia de entropie la procesele adiabatice pentru cele două grupe de procese ireversibile.

A. Să examinăm două cazuri particulare.

1) *Destinderea, respectiv comprimarea, unui gaz ideal în mod nonstatic adiabatic*. În decursul procesului mişcarea gazului devine turbulentă. Dacă starea mediului înconjurător practic nu variază, cu alte cuvinte

*) *Op. cit.*, p. 292–293.

dacă în decursul procesului presiunea şi temperatura mediului înconjurător rămîn constante, după un interval finit de timp se stabileşte o stare de echilibru. Starea unui corp cu mişcare turbulentă nu poate fi caracterizată cu ajutorul termodinamicii fenomenologice. În tratarea procesului în termodinamica fenomenologică pot fi folosite numai date referitoare la stările iniţiale şi finale, stări care sînt de echilibru.

Experienţa arată că, *în procesul de stabilire a echilibrului, mişcarea turbulentă se transformă în parte în mişcare termică.*

Să dăm variaţia de entropie a procesului. Variaţia de entropie poate fi dată cu ajutorul unui proces cvasistatic-reversibil. Pornind din starea iniţială de echilibru putem atinge starea finală, tot de echilibru, prin două procese cvasistatice-reversibile : un proces adiabatic, pe care îl menţinem pînă cînd atingem temperatura stării finale, urmat de un proces izotermic, în care mediul înconjurător *cedează* mişcare termică corpului. Variaţia entropiei este egală cu variaţia de entropie în procesul izotermic şi este întotdeauna o mărime pozitivă :

$$S_2 - S_1 > 0, \quad \text{sau} \quad S_2 > S_1. \tag{2.45}$$

2) *Procesul de polarizare cu viteză finită a unui dielectric.* Corpul dielectric se află între plăcile unui condensator plan. Să presupunem că pentru $D = D_1$ s-a stabilit o stare de echilibru în care vectorul de polarizare dielectrică are mărimea P_1. Dacă valoarea lui D variază de la D_1 la D_2 şi $D_2 > D_1$, va avea loc un proces de polarizare. În decursul procesului adiabatic de polarizare, dacă procesul se duce în mod cvasistatic, are loc o transformare a mişcării eléctrice în mişcare termică şi temperatura finală va fi o mărime bine determinată (T_2). Dacă procesul se duce în mod nonstatic, temperatura finală T_2' va fi mai mare decît temperatura T_2. Pornind din starea iniţială putem atinge starea finală prin două procese cvasistatice-reversibile : un proces adiabatic pe care îl menţinem pînă cînd atingem temperatura stării finale (T_2'), urmat de un proces izotermic în care mediul înconjurător *cedează* mişcare termică corpului. Variaţia entropiei este egală cu variaţia de entropie în procesul izotermic şi are întotdeauna o mărime pozitivă :

$$S_2 - S_1 > 0, \text{ sau } S_2 > S_1.$$

Rezultatul obţinut este general valabil. Se poate enunţa deci teorema : *în procesele adiabatice nonstatice are loc o mărire a entropiei corpului.*

B. Să ne ocupăm de sisteme formate din două corpuri, care participă într-un proces cvasistatic şi ireversibil. Ne vom referi numai la cazul cînd energia internă a sistemului şi volumul lui nu variază. Prin urmare nu are loc un schimb de mişcare şi de materie între sistem şi mediul înconjurător, deci între mediul înconjurător şi sistem există o izolare perfectă. Dacă în sistem au loc procese care duc la echilibru, aceste procese nu pot fi decît procese ireversibile. Să presupunem că s-a stabilit echilibrul. Aceasta înseamnă că în interiorul sistemului nu există nici un efect care ar lucra în direcţia perturbării echilibrului. Sistemul a atins starea de echilibru fără efecte exterioare. Dar sistemul nu poate fi readus în starea iniţială pe acelaşi drum, procesul este prin urmare un proces ireversibil.

Să presupunem că în starea inițială sistemul conține corpuri care în parte sînt în echilibru. Între cele două corpuri pot avea loc efecte mecanice sau termice, sau schimb de materie. În sistem vor avea loc procese care duc la stabilirea unei stări de echilibru.

Entropia sistemului în dezechilibru este definită ca suma entropiilor corpurilor componente.

Să examinăm în cele ce urmează variația de *entropie definită* în cazul proceselor ireversibile care au loc la V și U constant.

Este valabilă următoarea teoremă:

Entropia definită a unui sistem cu volum constant și energie internă constantă crește, dacă în sistem au loc procese ireversibile propriu-zise, în decursul cărora între corpurile componente au loc efecte mecanice, termice și schimb de materie.

Valabilitatea acestei teoreme este confirmată prin faptul că, pornind de la această teoremă, se pot stabili relații a căror valabilitate este justificată de experiență.

Să dăm cîteva exemple, care pentru cazuri particulare arată valabilitatea teoremei.

1) *Între cele două corpuri are loc un efect termic.* În sistem se află gaze perfecte în cantitate de cîte un mol, de aceeași natură, dar cu temperaturi (T_1 și T_2) diferite. Gazele perfecte sînt despărțite printr-un perete diatermic solid.

Avînd în vedere rezultatul stabilit în paragraful 2.5, referitor la energia internă,

$$U = \frac{RT}{\varkappa - 1} + U_0 = C_V T + U_0,$$

găsim pentru temperatura finală, dacă diferența între T_1 și T_2 nu este mare (deci dacă C_V poate fi considerat ca constant):

$$\overline{T} = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Să presupunem că $T_1 > T_2$. În acest caz $T_1 > \overline{T} > T_2$. Folosind expresia (2.15) a lui S, pentru variația de entropie obținem:

$$\Delta S = -C_V' \ln T_1 - C_V \ln T_2 + 2 C_V \ln \overline{T} = 2 C_V \ln \frac{\frac{T_1 + T_2}{2}}{\sqrt{T_1 T_2}}.$$

Dar media aritmetică a valorilor T_1 și T_2 este întotdeauna mai mare decît media geometrică a numerelor T_1 și T_2, prin urmare variația de entropie în procesul de egalizare a temperaturii este pozitivă.

2) *Între cele două corpuri are loc un efect mecanic.* În sistem se află gaze perfecte de aceeași natură, cu presiunile p_1, respectiv p_2. Cantitatea gazelor este de cîte un mol. Temperatura lor este aceeași (T). Gazele sînt despărțite de un piston mobil. După egalarea presiunilor fie $\overline{p}$ presiunea.

Fie V_1, V_2 volumele inițiale și $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$ cele finale. Deoarece energia internă a gazelor perfecte depinde numai de temperatură, temperatura sistemului nu variază datorită egalării presiunilor. Avem deci ecuațiile

$$p_1V_1 = RT,\ p_2V_2 = RT,\ \bar{p}\overline{V}_1 = RT,\ \bar{p}\overline{V}_2 = RT.$$

Deoarece volumul sistemului nu variază, avem

$$V_1 + V_2 = \overline{V}_1 + \overline{V}_2.$$

Avînd în vedere acest fapt găsim

$$\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} = \frac{2}{\bar{p}},$$

sau

$$\bar{p} = \frac{2\ p_1p_2}{p_1 + p_2}.$$

Folosind expresia (2.16) a lui S pentru variația de entropie găsim

$$\Delta S = -2R \ln \bar{p} + R \ln p_1 + R \ln p_2 = 2R \ln \frac{\frac{p_1 + p_2}{2}}{\sqrt{p_1p_2}}.$$

Deoarece p_1 și p_2 sînt diferiți, variația de entropie este pozitivă.

3) *Variația de entropie pentru un schimb de materie între cele două corpuri.* Să examinăm procesul de amestecare a două gaze perfecte. Gazul 1 ocupă volumul V_1, are presiunea p și temperatura T. Gazul 2 ocupă volumul V_2, are presiunea p și temperatura T. Numerele de moli ale componenților sînt n_1, respectiv n_2. În starea inițială gazul 1 este izolat de gazul 2. Dacă se face un orificiu în peretele despărțitor are loc un proces cvasistatic și ireversibil de amestecare a celor două gaze. În starea de echilibru în cele două părți ale vasului vor fi amestecuri cu aceeași compoziție. Pentru a găsi variația de entropie trebuie să dăm entropia în starea inițială și în starea finală. Să dăm entropia în starea finală cînd sistemul este format dintr-un amestec de gaze.

În acest scop să demonstrăm că entropia unui amestec perfect de gaze este suma entropiilor gazelor componente. Referitor la amestecul cu compoziție constantă avem

$$dU = T\,dS - p\,dV,$$

iar pentru componenți avem

$$dU_1 = TdS_1 - p_1dV,$$
$$dU_2 = TdS_2 - p_2dV,$$

unde U_1 și U_2 sînt energiile interne ale componentului 1, respectiv 2, iar p_1 și p_2 sînt presiunile parțiale. Avînd în vedere că pentru un ames-

tec perfect de gaze $U = U_1 + U_2$ şi $p = p_1 + p_2$, din ecuaţiile de mai sus găsim $S = S_1 + S_2$, deci şi entropia este o mărime aditivă.

Să trecem la stabilirea variaţiei de entropie. Presiunile parţiale ale componenţilor în amestec sînt date de ecuaţiile

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} p = N_1 p, \qquad p_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} p = N_2 p.$$

Folosind expresia (2.16) şi avînd în vedere că temperatura nu variază în decursul procesului de amestecare, obţinem pentru entropia în starea iniţială (S_I) şi în starea finală (S_{II}) următoarele expresii:

$$S_I = n_1 C_p^{(1)} \ln T - n_1 R \ln p + n_2 C_p^{(2)} \ln T - n_2 R \ln p + n_1 (S_0')_1 + n_2 (S_0')_2,$$

$$S_{II} = n_1 C_p^{(1)} \ln T - n_1 R \ln p N_1 + n_2 C_p^{(2)} \ln T - n_2 R \ln p N_2 + n_1 (S_0')_1 + n_2 (S_0')_2.$$

Expresia variaţiei de entropie va fi

$$S_{II} - S_I = -n_1 R \ln N_1 - n_2 R \ln N_2. \tag{2.46}$$

Deoarece N_1 şi N_2 sînt mai mici decît unu, variaţia de entropie este pozitivă.

Pornind de la formula (2.46) se poate trage concluzia că în cazul „amestecării" gazelor de acelaşi fel are loc o variaţie a entropiei? Desigur nu! În acest caz sistemul iniţial este un sistem în echilibru, deci din punctul de vedere al termodinamicii fenomenologice în sistem nu are loc nici un proces, deci nu are loc nici o variaţie de entropie.

§ 2.11. ECHILIBRUL UNUI REZERVOR CU UN CORP

Sistemul format dintr-un rezervor şi un corp poate fi considerat ca un sistem cu energie internă constantă şi volum constant. Deci pot fi aplicate pentru acest caz cele spuse în paragraful precedent. Să notăm entropia corpului cu S, iar entropia rezervorului cu S_0. Dacă între rezervor şi corp nu este echilibru, în sistem vor avea loc variaţii, în decursul cărora entropia întregului sistem creşte. Avem deci relaţia

$$dS + dS_0 > 0. \tag{2.47}$$

Pentru variaţia de entropie dS_0 avem

$$dS_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0}, \tag{2.48}$$

unde δQ_0 este energia primită de rezervor prin efect termic. Deoarece energia internă şi volumul întregului sistem sînt constante, $dU = -dU_0$, $dV = -dV_0$. Să presupunem că rezervorul primeşte energie numai prin efect mecanic şi termic. În acest caz avem

$$\delta Q_0 = dU_0 + p_0 dV_0 = -dU - p_0 dV. \tag{2.49}$$

Folosind relaţiile (2.47), (2.48) şi (2.49) obţinem

$$T_0 dS - dU - p_0 dV > 0,$$

sau

$$dU - T_0 dS + p_0 dV < 0. \tag{2.50}$$

Pentru o variaţie finită, prin integrare, găsim

$$\Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V < 0. \tag{2.51}$$

Din inegalităţile (2.50) şi (2.51) rezultă următoarele consecinţe foarte importante:

a. *Dacă U şi V sînt constante,*

$$\Delta S > 0,$$

deci entropia corpului creşte, în caz de echilibru atingînd o valoare maximă.

b. *Dacă V şi S sînt constante,*

$$\Delta U < 0,$$

adică energia internă a corpului descreşte, pînă cînd, în starea de echilibru, atinge o valoare minimă.

c. *Dacă S şi p sînt constante,*

$$\Delta H < 0,$$

deci entalpia corpului descreşte pînă cînd, în starea de echilibru, atinge o valoare minimă.

d. *Dacă T şi V sînt constante,*

$$\Delta (U - T_0 S) = \Delta F < 0,$$

deci funcţia de energie liberă F, definită prin relaţia $F = U - TS$, descreşte, în timpul procesului, iar în starea de echilibru atinge o valoare minimă.

e. *Dacă T şi p sînt constante,*

$$\Delta (U + p_0 V - T_0 S) < 0,$$

adică funcţia de potenţial termodinamic, definită prin relaţia $G = U + pV - TS$ descreşte în timpul procesului şi în starea de echilibru atinge o valoare minimă.

f. *Dacă U şi S sînt constante*

$$\Delta V < 0,$$

deci volumul corpului descreşte pînă cînd, în starea de echilibru, atinge o valoare minimă.

Deci în starea de echilibru:

a)	dacă	U şi V	sînt	constante	S	are	valoare	maximă
b)	„	S şi V	„	„	U	„	„	minimă
c)	„	S şi p	„	„	H	„	„	„
d)	„	T şi V	„	„	F	„	„	„
e)	„	T şi p	„	„	G	„	„	„
f)	„	U şi S	„	„	V	„	„	„

Observaţie. În legătură cu rezultatele obţinute în paragrafele 2.10 şi 2.11 unii cercetători au ajuns la concluzii idealiste, antiştiinţifice. Ei

consideră Universul ca un sistem cu U şi V constant şi afirmă că entropia acestuia creşte incontinuu şi că Universul va atinge o stare de echilibru cînd entropia va avea o valoare maximă. Prin aceasta vor să justifice pe o altă cale teoria falsă despre „moartea termică" a Universului, pe o cale mai abstractă, deci mai înşelătoare. Acest procedeu este cu totul antiştiinţific. Universul nu poate fi tratat ca un simplu sistem termodinamic. Dacă lăsăm la o parte faptul că a vorbi despre volum în cazul Universului nici nu are rost, trebuie să subliniem că teoremele enunţate în paragrafele 2.10 şi 2.11 sînt valabile numai pentru sisteme care au posibilitatea de a atinge o stare de echilibru. Deci nu se poate afirma că va avea loc „moartea termică" a Universului, fără a cerceta posibilitatea de atingere a acestei stări. Or, cercetările în acest domeniu duc la concluzia că nu se poate atinge un astfel de echilibru, materia fiind în continuă mişcare.

§ 2.12. RELAŢII FUNDAMENTALE REFERITOARE LA FUNCŢIILE F ŞI G

În paragrafele 2.7 şi 2.11 am introdus ca noi parametri de stare energia liberă F şi potenţialul termodinamic G. Ecuaţiile de definiţie a acestor funcţii sînt

$$F = U - TS, \qquad G = U + pV - TS = H - TS.$$

Folosind principiul întîi al termodinamicii şi relaţia (2.13) obţinem

$$dU = TdS - pdV + \sum y_i' dx_i.$$

$\sum y_i' dx_i$ ne dă schimbul de energie prin efecte nonmecanice şi nontermice. Pentru energia liberă, respectiv potenţialul termodinamic, avem ecuaţiile

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum y_i'\,dx_i, \tag{2.52}$$

$$dG = -S\,dT + V dp + \sum y_i'\,dx_i. \tag{2.53}$$

Pe baza ecuaţiilor (2.52) şi (2.53) se poate arăta însemnătatea fizică a funcţiilor F şi G. *Variaţia energiei libere ne dă mărimea schimbului de energie între sistem şi mediul înconjurător la T şi V constanţi, schimbul de energie datorindu-se efectelor nontermice şi nonmecanice.*

Variaţia potenţialului termodinamic ne dă schimbul de energie între sistem şi mediul înconjurător la p şi T constanţi, schimbul de energie datorindu-se efectelor nontermice.

Dacă se dă F în funcţie de T, V, x_i, iar G în funcţie de T, p, x_i, avem relaţiile

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x_i} = -S, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,x_i} = -p, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{T,V} = y_i', \tag{2.54}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x_i} = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x_i} = V, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T,p} = y_i'. \tag{2.55}$$

Folosind ecuațiile (2.54) și (2.55) și ecuațiile de definiție pentru F și G, găsim ecuațiile diferențiale

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x_i}, \tag{2.56}$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x_i}. \tag{2.57}$$

Din ecuația (2.56) se poate obține funcția U, dacă se cunoaște funcția $F = F(V, T, x_i)$. Pe de altă parte, se poate da funcția $F(T, V, x_i)$, dacă cunoaștem funcția $U(T, V, x_i)$ și expresia lui F pentru o temperatură fixă T_0, $F_0 = F(T_0, V, x_i)$. În acest scop ecuația (2.56) se transcrie în forma

$$-\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x_i} = -\frac{U}{T^2}.$$

Dar membrul întîi al ecuației este tocmai derivata parțială a funcției F/T în raport cu temperatura. Prin urmare avem

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{V,x_i} = -\frac{U}{T^2}.$$

Dacă se ia integrala ambelor părți de la T_0 pînă la o valoare T, ajungem la următorul rezultat:

$$F(T, V, x_i) = F(T_0, V, x_i)\frac{T}{T_0} - T\int_{T_0}^{T}\frac{U}{T^2}\,dT. \tag{2.58}$$

Pornind de la ecuația (2.57) putem rezolva tot două probleme. Dacă se cunoaște funcția $G(T, p, x_i)$, din ecuația (2.57) se poate da imediat funcția $H(T, p, x_i)$. Pe de altă parte, dacă se cunoaște funcția $H(T, p, x_i)$ și expresia lui G pentru o temperatură T_0, se poate da dependența funcției G de temperatură:

$$G(T, p, x_i) = G(T_0, p, x_i)\frac{T}{T_0} - T\int_{T_0}^{T}\frac{H}{T^2}\,dT. \tag{2.59}$$

Să dăm în sfîrșit energia liberă și potențialul termodinamic pentru un mol de gaz perfect. În acest scop folosim ecuația a doua (2.55). Pentru un gaz perfect ecuația are forma

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p}.$$

Din această ecuație prin integrare găsim

$$G(p,\ T) = G(1,\ T) + RT \ln\ p. \tag{2.60}$$

G (1, T) este potențialul termodinamic pentru un mol la presiunea de 1 atm și temperatura T.

§ 2.13. FORMULAREA PRINCIPIULUI AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Principiul întîi al termodinamicii este în strînsă legătură cu energia internă a sistemului. Principiul al doilea este în strînsă legătură cu problema existenței și a variației parametrului de stare, entropia. În legătură cu principiul al doilea al termodinamicii se clarifică faptul că mișcarea termică este o formă de mișcare fizică ce diferă în mod calitativ de celelalte forme de mișcare, dar nu este privilegiată față de celelalte forme de mișcare. Avînd în vedere cele tratate în acest capitol, ca principiu al doilea pot fi considerate următoarele teoreme :

1) *Teorema lui Carathéodory, care arată că în imediata apropiere a unui sistem în echilibru există stări care nu pot fi atinse numai prin procese adiabatice și reversibile.* Din această teoremă rezultă existența entropiei pentru sisteme în echilibru și termic omogene (temperatura în sistem nu variază). Această teoremă poate fi considerată ca *principiul al doilea al proceselor cvasistatice-reversibile.*

2) *Entropia definită a unui sistem format din corpuri omogene, avînd volum și energie internă constantă, crește dacă între corpuri au loc efecte mecanice, termice sau schimb de materie.* Pe baza acestei teoreme se pot trage concluzii asupra direcției fenomenelor. Această teoremă poate fi considerată ca *principiul al doilea al proceselor ireversibile.*

În acest capitol, la demonstrarea teoremelor Clausius—T. Ehrenfest-Afanassjewa ne-am folosit și de următoarea teoremă :

Temperatura absolută poate avea numai valori pozitive.

Această teoremă este o consecință a *principiului al treilea al termodinamicii.*

BIBLIOGRAFIE

1. Sadi Carnot, *Reflections sur la puissance motrice du feu.* Paris, 1824.
2. R. Clausius, Pogg. Ann., **19**, 368 și 500 (1850).
3. W. Thomson, Phil. Mag., **4**, 8, 105 și 160 (1851).
4. R. Clausius, Pogg. Ann., CXXV, 400 (1865).
5. — *Abhandlungen ueber die mechanische Wärmetheorie.* Braunschweig, 1864.
6. — *Die mechanische Wärmetheorie.* Braunschweig, 1876.
7. F. Engels, *Dialectica naturii.* Editura de stat pentru literatură politică, București, 1954.
8. Farkas Gyula, *Mathematikai és physikai Lapok.* IV. Budapest, p. 11, 1895.
9. Н. Н. Шиллер, *Отчеты физ.-мат. общества Ун-та.* Киев, 1897, стр. 1.
10. C. Carathéodory, Math. Ann., **67**, 355 (1909).
11. M. Born, Phys. Zs., **22**, 218, 249 și 282 (1921).
12. A. Liénard, C.R. Acad. Sci, Paris, **172**, 208 și 323 (1921).
13. E. Schulze, Zs. f. phys. Unterr., **34**, 103 (1921).

14. E. SCHRÖDINGER, Zs. f. Phys., **5**, 163 (1921).
15. E. LOHR, Wien. Anz., *9*, 48 (1923).
16. H. POINCARÉ, *Thermodynamique*. Paris, 1923.
17. L. DÉCOMBE, C. R. Acad Sci., Paris, **176**, 1868 (1923).
18. W. JAZYNA, Zs. f. Phys., **25**, 133 (1924); **27**, 254 (1924); **30**, 372 (1924).
19. T. EHRENFEST-AFANASSJEWA, Zs. f. Phys., **33**, 933 (1925); **34**, 638 (1925).
20. A.E. RUARK, Phil. Mag., **49**, 584 (1925).
21. W.F. SEDGWICK, Phil. Mag., **1**, 1286 (1926).
22. M. PLANCK, Berl. Ber., *30/31*, 453 (1926).
23. A. LANDÉ, *Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory, Handb. d. Phys.*, Vol. IX, Berlin, 1926, p. 281—300.
24. R. PLANK, Zs. d. Ver. d. Ing., **70**, 841 și 915 (1926).
25. C. CARATHÉODORY, Berl. Ber., *3/5*, 39 (1925).
26. J.J. van LAAR, Zs. f. Phys., **45**, 635 (1927).
27. V. NJEGOVAN, Journ. chim. phys., **25**, 65 (1928).
28. Т. А. АФАНАСЬЕВА-ЭРЕНФЕСТ, Ж. прикладной физики, V, 3—30 (1928).
29. C. RAVEAU, C. R. Acad. Sci., Paris, **183**, 1337 (1926).
30. D. ENSKOG, Zs. f. Phys., **54**, 498 (1929).
31. R. CANTELO, Journ. phys. chem., **32**, 982 (1928).
32. J.A. BEATTIE, Phys. Rev. (2), **31**, 680 (1928); **32**, 691 și 699 (1928).
33. A. PRESS, Zs. f. Phys., **56**, 131 (1929).
34. L. LECORNU, C.R. Acad. Sci,. Paris, **188**, 209 şi 521 (1929).
35. R.H. WAARD, Physica, **10**, 185 (1930).
36. YOSITAKA MIMURA, Journ. sc. Hiroshima Univ. (A), **1**, 43 (1930).
37. W.S. KIMBALL, Phys. Rev., **36**, 377 (1930); Journ, phys. chem., **35**, 611 (1931).
38. H. HAUSEN, Forschg. a.d. Geb. d. Ingeneurw., **3**, *4*, 203 (1932).
39. E. SCHRÖDINGER, Berl. Ber., *5*. 165 (1933).
40. H. HAUSEN, Phys. Zs., **35**, 517 (1934).
41. MOTOYOSI SUGITA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3), **15**, 108 (1935).
42. T. EHRENFEST,-AFANASSJEWA, Naturwk.. Tijdschr., **8**, 38 (1936).
43. TAMOTU YAMAOKA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3), **19**, *3*, 246 (1937).
44. J.E. VERSCHAFFELT, Naturwk. Tijdschr., **8**, 35 (1936).
45. W. JARDETZKY, Bull. Acad. Serbe (A), *5*, 33 (1939).
46. C. BRUNOLD, *Entropie*, Paris, 1939.
47. И. В. ПУЗНЕТОВ, УФН, **24**, *2*, 299 (1949).
48. М. А. ЛЕОНТОВИЧ, *Введение в термодинамику*, Москва-Ленинград, 1952.
49. J. VANDOR, *Kémiai termodinamika*, Vol. I., partea 1, Budapest, 1952.
50. А. Г. САМОЙЛОВИЧ, *Термодинамика и статистическая физика*, Москва, 1953.
51. Л. М. РОЗЕНФЕЛЬД, П. Н. МИХАЛЬСКАЯ, ДАН СССР, **93**, *2*, 269 (1953).
52. Н. И. БЕЛОКОНЬ, *Термодинамика*, Москва-Ленинград, 1954.
53. Л. Е. ЛЕВИН, ЖФХ, **29**, *7*, 1147 (1955).
54. I. FÉNYES, Fizikai Szemle, **8**. 123, 160, 185 şi 225 (1958).

CAPITOLUL III

APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ŞI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA CORPUL TERMODINAMIC FĂRĂ REACŢIE CHIMICĂ

§ 3.1. RELAŢII ÎNTRE PARAMETRII DE STARE ŞI CONSTANTELE DE MATERIAL ALE CORPULUI TERMODINAMIC

Pe baza principiilor întîi şi al doilea pot fi stabilite relaţii cu ajutorul cărora mărimi greu măsurabile pot fi exprimate cu ajutorul altor mărimi uşor accesibile.

a. *Variaţia energiei interne cu volumul şi variaţia entalpiei cu presiunea.* Pe baza principiilor întîi şi al doilea găsim relaţia

$$dU = T\,dS - p\,dV, \tag{3.1}$$

sau relaţia

$$dH = T\,dS + V\,dp. \tag{3.2}$$

Să exprimăm pe U în funcţie de V şi T, iar pe H în funcţie de p şi T. Din ecuaţia (3.1) găsim

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \tag{3.3}$$

Din ecuaţia (3.2) rezultă

$$dS = \frac{C_p}{T}\,dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp. \tag{3.4}$$

dS este o diferenţială totală exactă. Dacă se ia în considerare acest fapt ajungem la ecuaţiile

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right],$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right].$$

Din aceste ecuații rezultă

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \tag{3.5}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{3.6}$$

Din ecuațiile (3.5) și (3.6) reiese că se poate da variația de energie internă cu volumul și variația entalpiei cu presiunea la temperatură constantă prin măsurători de volum, temperatură și presiune. Din ecuațiile (3.5) și (3.6), prin derivare în raport cu T, găsim ecuațiile

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \tag{3.7}$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p . \tag{3.8}$$

Folosind ecuațiile (1.34) și (3.5) ajungem la relația

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \tag{3.9}$$

Folosind ecuațiile (1.31), (1.33) și (1.37) obținem relația

$$C_p - C_V = \frac{V T \alpha^2}{\mathrm{K}}. \tag{3.10}$$

b. *Expresii pentru variația de entropie*. Pe baza ecuațiilor (3.3), (3.4), (3.5) și (3.6) ajungem la ecuațiile

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \tag{3.11}$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{3.12}$$

§ 3.2. EFECTUL JOULE-THOMSON

În acest paragraf se dă o aplicație a relației (3.6). Să efectuăm următoarea experiență : gazul traversează o țeavă de lemn avînd ca dop interior un mediu poros cu o rezistență suficient de mare pentru ca presiunile din dreapta și din stînga să nu fie egale (fig. 3). În starea inițială, un mol de gaz se află închis în partea stîngă a mediului poros, cu ajutorul unui piston care se află supus presiunii p_1. Prin mișcarea pistonului —și miș-

carea este foarte inceată, ceea ce ne permite să neglijăm energia cinetică a gazului — gazul trece din partea stîngă a peretelui poros în spațiul din partea dreaptă, unde se va găsi sub presiunea p_2. În starea finală gazul se află în întregime în partea a doua a țevii. Țeava este adiabatic izolată de mediul înconjurător. În starea inițială parametrii de stare ai gazului sînt p_1, V_1, T_1, iar în starea finală p_2, V_2, T_2. Presiunile p_1 și p_2 se mențin la o valoare constantă în decursul procesului.

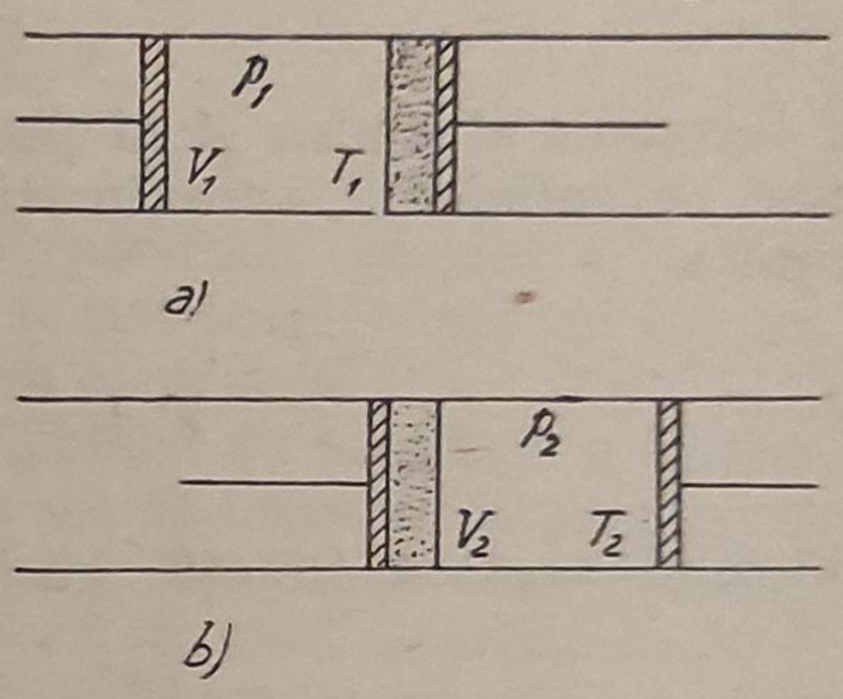


Fig. 3. — Starea inițială *a*) și starea finală *b*) în cazul procesului Joule-Thomson.

Să aplicăm pentru acest proces principiul întîi al termodinamicii. Ajungem la relația

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

unde U_1 și U_2 sînt respectiv energiile interne în starea inițială și finală. Din ecuația de mai sus găsim

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1, \text{ sau } H_2 = H_1.$$

Deci entalpia gazului în decursul procesului nu variază.

Să ne mărginim întîi la cazul cînd diferența între presiunile finale și inițiale este mică. În acest caz va avea loc tot o variație mică de temperatură. Să dăm variația de temperatură corespunzătoare variației de presiune dp. Deoarece entalpia gazului nu variază, avem

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dp + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dT = 0.$$

Din această ecuație, folosind ecuația (3.6) găsim

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}. \tag{3.13}$$

Mărimea din membrul întîi al ecuației se numește coeficient de destindere laminară și se notează cu μ. Formula (3.13) ne dă efectul diferențial de destindere laminară. În practică de cele mai multe ori se cere efectul integral, adică variația de temperatură pentru o variație finită de presiune. În acest caz, variația de temperatură poate fi dată prin integrare definită.

Coeficientul μ, după cum se vede din ecuația (3.13), este funcție de p și T. Să examinăm ce valoare are acest coeficient pentru un gaz perfect. Pentru un gaz perfect

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = \frac{RT}{p} - V = 0.$$

Deci pentru un gaz perfect, în cazul experienței Joule-Thomson, la o variație de presiune nu are loc o variație de temperatură.

Să examinăm cazul cînd substanța în stare gazoasă are o comportare de gaz real. Pentru a trage concluzii *calitative* să ne folosim de ecuația lui Van der Waals. Pentru un mol de gaz din ecuația (1.8) găsim

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{pV} + b + \frac{ab}{pV^2}.$$

În termenii al doilea și al patrulea din membrul drept al ecuației putem pune cu suficientă aproximație în loc de pV mărimea RT. Ajungem la ecuația

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abp}{R^2T^2}.$$

Folosind această funcție găsim

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2}.$$

Expresia găsită în general nu este nulă. Sînt însă stări pentru care expresia se anulează. Să construim o diagramă T, p. În această diagramă punctele pentru care μ se anulează formează o curbă, curba de inversiune. Curba de inversiune împarte spațiul de stare T, p în două domenii. În domeniul înconjurat de curba de inversiune și de axa T, μ are o valoare pozitivă, deci dacă punctul care reprezintă starea inițială a gazului se află în acest domeniu, la o destindere a gazului (micșorare de presiune) are loc o descreștere de temperatură, o răcire. Dacă punctul care reprezintă starea inițială a gazului este în celălalt domeniu, la o descreștere a presiunii are loc o încălzire a gazului deoarece μ în acest domeniu are o valoare negativă.

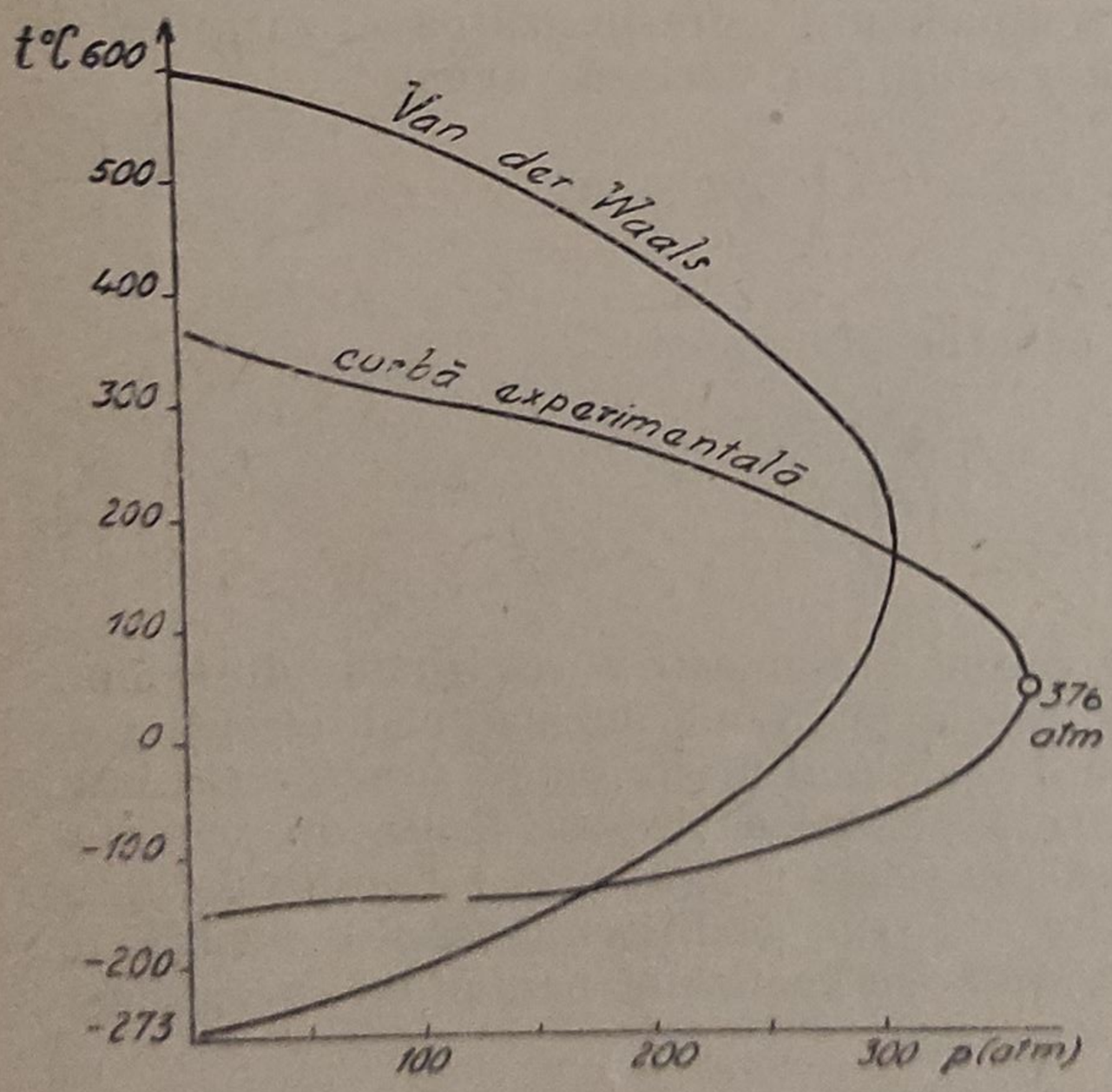


Fig. 4.—Curba de inversiune pentru gazul nitrogen.

Am amintit în capitolul I că ecuația de stare a lui Van der Waals poate fi aplicată numai în anumite domenii ale spațiului de stare. Din acest motiv ecuația lui Van der Waals poate fi folosită numai pentru a trage concluzii calitative. Curba de inversiune exactă trebuie construită cu ajutorul datelor experimentale.

În figura 4 este dată curba de inversiune pentru nitrogen, construită pe baza datelor experimentale şi pe baza ecuaţiei lui Van der Waals.

Măsurătorile în legătură cu efectul Joule-Thomson sînt importante la studiul gazelor cu comportare reală. Din ecuaţiile (3.6) şi (3.13) rezultă că

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu C_p(p, T).$$

Această ecuaţie arată că, prin măsurători de capacitate calorică şi măsurători de variaţie de presiune şi temperatură, se pot trage concluzii asupra variaţiei lui H cu presiunea la temperatură constantă.

Cercetările în legătură cu destinderea laminară au totodată o importanţă practică, deoarece în maşinile care servesc la lichefierea gazelor se realizează şi destinderea laminară a substanţei, pe lîngă alte procese.

Menţionăm că destinderea laminară diferă în mod esenţial de destinderea adiabatică simplă. Aceasta se manifestă şi în faptul că la o destindere adiabatică simplă are întotdeauna loc o răcire indiferent de faptul că gazul are sau nu o comportare de gaz perfect. Faptul că la o destindere adiabatică are loc întotdeauna o răcire se poate demonstra foarte uşor. Pe baza ecuaţiei (3.12) pentru un proces adiabatic găsim

$$dT = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} dp.$$

Pentru gaze $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ este întotdeauna pozitiv, din acest motiv la o destindere adiabatică simplă are loc întotdeauna o răcire a gazului.

§ 3.3. EFECTUL IZOTERMIC JOULE-THOMSON

În paragraful precedent am examinat cazul cînd ţeava este izolată adiabatic de mediul înconjurător. Dacă se modifică experienţa în aşa fel încît în partea din dreapta a ţevii să nu existe o izolare adiabatică, putem realiza să nu avem o variaţie de temperatură. În cazul cînd în starea iniţială μ este pozitiv, la destindere mediul înconjurător va ceda mişcare termică gazului pentru a menţine temperatura constantă. Dacă μ este mai mic decît zero, gazul cedează mişcare termică mediului înconjurător la procesul care are loc la temperatură constantă. Să stabilim relaţiile care pot fi aplicate pentru procesul izoterm. Pe baza principiului întîi putem scrie:

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + p_1V_1 - p_2V_2,$$

de unde

$$Q_{12} = U_2 - U_1 - p_1V_1 + p_2V_2 = H_2 - H_1.$$

Pentru un efect diferenţial avem relaţia

$$dQ_T = dH,$$

unde dQ_T este schimbul de energie prin efect termic, la temperatură constantă. Mărimea dQ_T poate fi măsurată cu o mare exactitate. Deoarece H este funcție de p și T, în loc de ecuația de mai sus putem scrie

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{dQ_T}{dp},$$

deci prin măsurători de dQ_T și dp se pot trage concluzii asupra variației entalpiei cu presiunea.

§ 3.4. COMPRESIBILITATEA GAZELOR

Să introducem, prin definiție, factorul de compresibilitate z,

$$z = \frac{pV}{RT} \tag{3.14}$$

(a nu se confunda această noțiune, cu noțiunea de coeficient de compresibilitate întrodusă în paragraful 1.10). Pentru un gaz cu comportare perfectă z are valoarea 1. Dacă se studiază variația lui z cu presiunea, la temperatură constantă, putem constata următoarele. Există pentru fiecare gaz o temperatură bine determinată, numită temperatura Boyle, cu următoarele proprietăți:

a) Dacă temperatura la care se dă z este mai mică decît temperatura Boyle (T_B), z are o valoare minimă la o presiune diferită de zero și determinată de temperatura gazului.

b) La temperatura Boyle, z are valoare minimă pentru presiunea practic nulă.

c) Peste temperatura Boyle, z nu are minim și este o funcție monoton crescătoare a presiunii.

Cele trei tipuri de curbe $z(p)$ sînt reprezentate în figura 5.

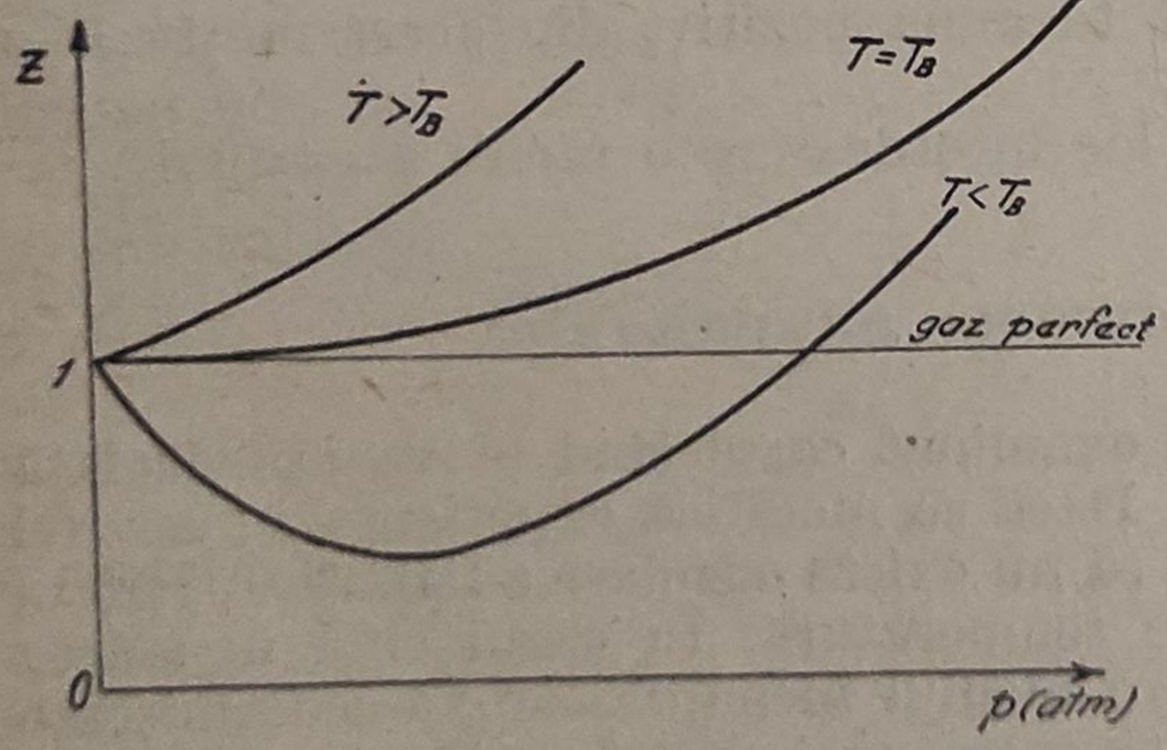


Fig. 5. — Cele trei tipuri de curbe $z(p)$ pentru temperatură constantă.

Să dăm temperaturile Boyle pentru cîteva gaze:

Substanța	He	H_2	Ne	N_2	CO	Ar	O_2	CH_4
T_B (°K)	23	109	123	323	333	410	423	491

Prin măsurători de factor de compresibilitate pot fi date mărimi termodinamice foarte importante (entalpia și potențialul termodinamic) în funcție de presiune, la temperatură constantă.

A. Potenţialul termodinamic. Pe baza măsurătorilor în legătură cu factorul de compresibilitate se pot trage concluzii foarte importante referitoare la potenţialul termodinamic al gazului studiat. În tratarea sistemelor reale s-au arătat două căi. Una din aceste căi, a fost de a introduce ecuaţii de stare, care caracterizează sistemul cu comportare reală. Acest drum are însă un mare dezavantaj, deoarece pentru fiecare sistem cu comportare reală am avea ecuaţii de tip diferit. Un alt drum a fost urmat de L e w i s. El a propus ca funcţiile de stare pentru sisteme reale să fie date în aşa fel încît în loc de unele mărimi referitoare la corpul cu comportare perfectă să fie introduse mărimi referitoare la sistemul cu comportare reală. Astfel expresiile pentru sisteme perfecte şi reale au aceeaşi formă. Acest program de lucru a fost realizat în cazul potenţialului termodinamic, deoarece această funcţie de stare joacă un rol important în problemele de echilibru. În timpul cînd a fost propusă această cale se cunoşteau multe relaţii, dar în majoritatea cazurilor aceste relaţii erau stabilite pentru sisteme perfecte. Drumul urmat de L e w i s face posibil ca pentru sisteme reale să fie valabile relaţii asemănătoare în formă cu relaţiile referitoare la sistemele cu comportare perfectă. În metoda lui Lewis, folosind date experimentale, se dau deci mărimi referitoare la sistemele cu comportare reală. Or, sarcina teoriei este să dea valoarea acestor mărimi fără a folosi date experimentale.

Acest program a fost realizat numai în cadrul termodinamicii statistice.

În paragraful 2.12 am dat pentru potenţialul termodinamic al unui mol de gaz perfect următoarea expresie:

$$G_{pf}(p,\ T) = G^0(1,\ T) + RT \ln p. \tag{3.15}$$

Pentru un gaz cu comportare reală, fie potenţialul termodinamic dat sub o formă cu totul asemănătoare,

$$G_r(p,\ T) = G^0(1,\ T) + RT \ln f, \tag{3.16}$$

unde $G^0(1,\ T)$ este potenţialul termodinamic, pentru un mol de substanţă, cu presiunea 1 atm, şi temperatura T; f este *fugacitatea* gazului cu comportare reală.

Din ecuaţiile (3.15) şi (3.16) găsim ecuaţia de definiţie a mărimii f:

$$G_r(p,\ T) - G_{pf}(p,\ T) = RT \ln \frac{f}{p}. \tag{3.17}$$

Să dăm valoarea diferenţialei expresiilor din membrii întîi şi al doilea ai ecuaţiei (3.17) pentru temperatură constantă. Aceste expresii sînt egale. Pe baza ecuaţiei (2.55) găsim

$$RT\, d \ln \frac{f}{p} = \left(V_r - \frac{RT}{p}\right) dp.$$

În capitolul I am amintit că gazele cu presiune foarte mică (practic nulă) au o comportare de gaz perfect. Cu alte cuvinte, la presiuni foarte mici

în loc de fugacitate putem folosi în bună aproximație presiuñea. Din acest motiv, prin integrarea ambilor membri ai ecuației, de la o presiune practic nulă, pînă la o presiune p, ajungem la ecuația

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{z-1}{p}\, dp. \tag{3.18}$$

Această formulă arată că se poate da fugacitatea în funcție de presiune la temperatură constantă, dacă se dă funcția $z(p)$ prin măsurători experimentale.

Raportul f/p se numește coeficient de fugacitate.

B. Entalpia gazului cu comportare reală. Pentru a da dependența entalpiei de presiune, folosim ecuația (3.6). Să integrăm după presiune ambele părți ale ecuației (3.6) de la o presiune practic nulă pînă la o presiune determinată p. Găsim

$$H(p,\ T) = H(0,\ T) + \int_0^p \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp,$$

unde $H(0,\ T)$ este entalpia gazului la presiuni foarte mici. La aceste presiuni gazul are o comportare perfectă. Ecuația de definiție a factorului de compresibilitate poate fi scrisă sub forma

$$V = z\frac{RT}{p}.$$

Din această ecuație, dacă se ia derivata parțială a ambelor părți în raport cu T, obținem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}\left[z + T\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p\right],$$

de unde

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{RT^2}{p}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p.$$

Pentru $H(p,\ T)$ avem deci relația

$$H(p,\ T) = H(0,\ T) - RT^2\int_0^p \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{p}. \tag{3.19}$$

În practică se folosește mult expresia $[H(0,\ T) - H\ (p,\ T)] : T$. Pentru această expresie avem

$$\frac{H(0,\ T) - H(p,\ T)}{T} = RT\int_0^p \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p d\ \ln\ p. \tag{3.20}$$

Se vede deci că din măsurători referitoare la variația lui z cu temperatura se pot trage concluzii asupra variației entalpiei cu presiunea.

§ 3.5. DEPENDENŢA FUGACITĂŢII DE PRESIUNE ŞI TEMPERATURĂ

Dependenţa fugacităţii de presiune este dată de relaţia (3.18). Dacă ne folosim de ecuaţiile (2.55) şi (3.16) se poate stabili o altă ecuaţie diferenţială referitoare la dependenţa fugacităţii de presiune:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT}. \tag{3.21}$$

Pe baza acestei ecuaţii putem afirma că f este o funcţie monoton crescătoare a presiunii la temperatură constantă, deoarece funcţia care se află în membrul doi al ecuaţiei are întotdeauna valoare pozitivă.

Referitor la coeficientul de fugacitate putem afirma următoarele: la presiuni foarte mici fugacitatea este practic egală cu presiunea, deci coeficientul de fugacitate are valoarea 1. În cazul cînd temperatura este mai mare decît temperatura Boyle (T_B), sau este egală cu aceasta, coeficientul de fugacitate este o funcţie monoton crescătoare a presiunii. În cazul cînd temperatura este mai mică decît temperatura Boyle la mărirea presiunii (pornind de la presiuni foarte mici) coeficientul de fugacitate descreşte, atinge o valoare minimă, iar după aceea, creşte la ridicarea presiunii. Cazurile posibile sînt reprezentate în figura 6.

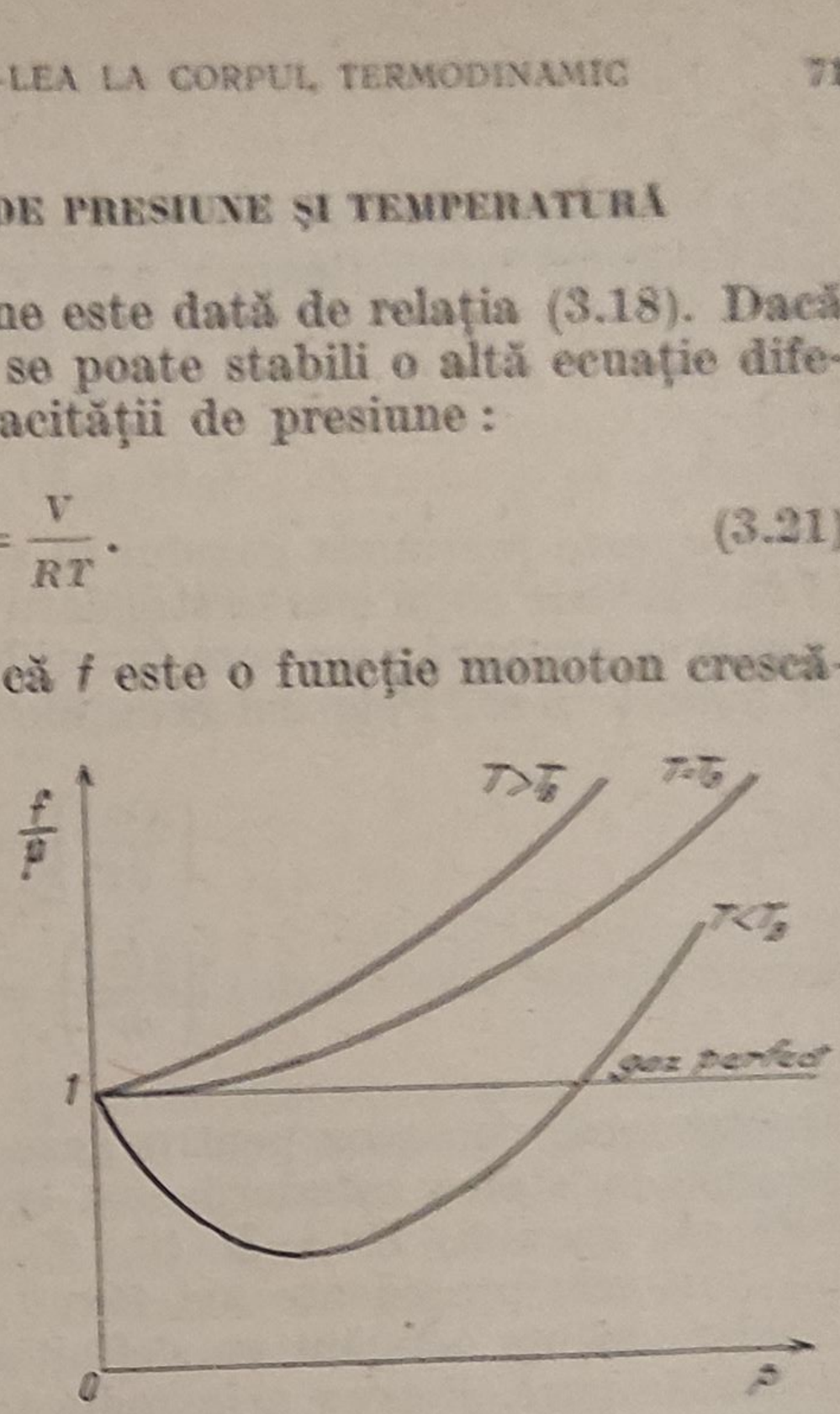


Fig. 6. — Dependenţa coeficientului de fugacitate de presiune, la temperatură constantă. Cele trei tipuri de curbe posibile.

Pentru a da o relaţie referitoare la dependenţa fugacităţii de temperatură folosim prima ecuaţie (2.55) şi ecuaţia (3.16). Se împarte ecuaţia (3.16) cu T şi se ia derivata parţială a ambelor părţi în raport cu T. Deoarece derivata parţială a funcţiei G/T în raport cu temperatura la presiunea constantă, pe baza primei ecuaţii (2.55) şi a ecuaţiei $G = H - TS$, este $-H/T^2$, avem ecuaţia

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{H(0, T) - H(p, T)}{RT^2}. \tag{3.22}$$

Deoarece pentru presiuni nu prea înalte expresia de la numărătorul fracţiei din membrul doi al ecuaţiei este întotdeauna pozitivă, valoarea fugacităţii în cazul presiunilor nu prea înalte creşte la ridicarea temperaturii.

§ 3.6. STAREA STANDARD

În paragraful 3.4 am luat ca stare de referinţă starea cu presiunea practic nulă. În practică se foloseşte şi o altă stare de referinţă, numită

stare standard. Starea standard este caracterizată prin faptul că valoarea potențialului termodinamic pentru această stare este egală cu valoarea potențialului termodinamic al gazului cu comportare perfectă avînd presiunea 1 atm și temperatura T. Deci în starea standard

$$G_r(p_s,\ T) = G_{ii}(1,\ T), \tag{3.23}$$

unde p_s este presiunea gazului în starea standard. Din ecuațiile (3.23) și (3.16) se vede că în starea standard fugacitatea gazului este egală cu unu. În cele ce urmează vom nota funcțiile de stare referitoare la starea stardard cu indicele zero. Folosind ecuațiile (3.16) și (2.55) găsim :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{H^0 - H}{RT^2}, \tag{3.24}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V - V^0}{RT}. \tag{3.25}$$

Amintim că, deoarece pentru gaze perfecte H nu depinde de presiune, entalpia în starea standard este egală cu entalpia pentru presiuni foarte mici ale gazului, $H^0 = H\ (0,\ T)$.

În cele precedente am făcut observații în legătură cu fugacitatea gazelor. Să ne ocupăm cu definiția fugacității pentru substanțe solide și lichide pure. Pentru a introduce fugacitatea pentru corpurile solide și lichide ne folosim de ecuația (3.16). Din ecuație rezultă, că pentru starea standard trebuie să fie aleasă starea lichidului sau a solidului pur cu presiunea de 1 atm, deoarece ecuația (3.16) în cazul nostru are forma :

$$G(p,\ T) = G(1,\ T) + RT\ \ln\ f, \tag{3.26}$$

unde $G(p,\ T)$ este potențialul termodinamic pentru un mol de substanță la presiunea p și temperatura T, iar $G(1,\ T)$ este potențialul termodinamic tot pentru un mol de substanță la presiunea de 1 atm și temperatura T. Pentru a da valoarea fugacității pentru o presiune diferită de 1 atm (pentru 1 atm fugacitatea este egală cu 1), folosim ecuația (3.26). Prin derivare în raport cu p la temperatură constantă găsim

$$V\ dp = RT\ d\ln f.$$

Prin integrare de la presiunea 1 atm pînă la presiunea p, găsim

$$\ln\ f = \int_1^p \frac{V}{RT}\ dp. \tag{3.27}$$

Deoarece volumul corpurilor solide și lichide la presiuni nu prea mari variază puțin la variația presiunii, din ecuația (3.27) rezultă ecuația aproximativă

$$\ln\ f = \frac{V}{RT}(p - 1). \tag{3.28}$$

§ 3.7. APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ŞI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA STUDIUL RADIAŢIEI DE ECHILIBRU

Principiile termodinamicii pot fi aplicate şi pentru gazul fotonic, care este în echilibru cu metalul care are capacitatea să emite şi să absoarbă fotoni.

Au fost stabilite următoarele rezultate în legătură cu radiaţia de echilibru :

a) presiunea de radiaţie p poate fi dată cu ajutorul densităţii de energie internă u :

$$p = \frac{u}{3}\,; \tag{3.29}$$

b) densitatea de energie internă a gazului fotonic este funcţie numai de temperatură.

Să demonstrăm relaţia (3.29). Să presupunem că gazul fotonic se află într-un spaţiu de formă sferică, cu raza R. Să ne mărginim întîi la fotonii care pot fi caracterizaţi prin frecvenţa ν. În stare de echilibru, pe o unitate de suprafaţă, într-o secundă, numărul fotonilor absorbiţi este egal cu numărul fotonilor emişi. Deoarece în gazul fotonic nici o direcţie nu este privilegiată, la calcularea presiunii de radiaţie putem să procedăm în felul următor : sistemul studiat, în cazul calculării presiunii, poate fi înlocuit cu un sistem în care, în loc de absorbţia şi emisia fotonilor, are loc reflexia fotonilor pe peretele înconjurător. Dacă direcţia de mişcare a fotonului incindent formează un unghiu ϑ cu normala la suprafaţă, cantitatea de mişcare cedată de foton în procesul de „ciocnire" este un vector ce are direcţia normalei la suprafaţă, avînd valoarea absolută

$$2\,\frac{h\nu}{c}\cos\vartheta.$$

Numărul „ciocnirilor" într-o secundă va fi

$$\frac{c}{2\,R\cos\vartheta}\,.$$

Prin urmare valoarea absolută a cantităţii de mişcare primită de peretele cu mărimea $4\,\pi\,R^2$ va fi $h\nu/R$. Cantitatea de mişcare primită de unitatea de suprafaţă într-o secundă va fi

$$\frac{h\nu}{R}\cdot\frac{1}{4\pi R^2} = \frac{h\nu}{3V}\,,$$

unde V este mărimea spaţiului ocupat de gazul fotonic. Avînd în vedere că energia fotonului este $h\nu$, pe baza ecuaţiei de mai sus putem afirma că presiunea de radiaţie este dată prin relaţia (3.29).

Energia internă a gazului fotonic de echilibru este Vu, deci pe baza principiilor întîi şi al doilea ale termodinamicii avem ecuaţia

$$d(Vu) = TdS - \frac{u}{3} dV,$$

de unde

$$u\,dV + V\,du = T\,dS - \frac{u}{3} dV.$$

Să exprimăm din această ecuaţie pe dS:

$$dS = \frac{V}{T}\frac{du}{dT} dT + \frac{4u}{3T} dV.$$

Deoarece expresia lui dS este o diferenţială totală exactă, avem

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{V}{T}\frac{du}{dT}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{4}{3}\frac{u}{T}\right].$$

Din această ecuaţie rezultă

$$\frac{du}{u} = \frac{4\,dT}{T},$$

de unde prin integrare, găsim

$$u = a\,T^4 \qquad (a = \text{const.}). \tag{3.30}$$

Am ajuns deci la o ecuaţie de bază a radiaţiei termice (legea lui Stefan-Boltzmann).

După ce am dat expresia densităţii energiei interne, să dăm şi expresia altor mărimi termodinamice. Folosind relaţiile (3.29) şi (3.30) pentru presiunea de radiaţie avem

$$p = \frac{a}{3} T^4.$$

Pentru variaţia de entropie avem

$$dS = \frac{4V}{T} aT^3 dT + \frac{4a}{3}\frac{T^4}{T} dV = \frac{4a}{3}(3VT^2 dT + T^3 dV) = \frac{4a}{3} d(VT^3).$$

Dacă se presupune că pentru T foarte mici $S = 0$, avem

$$S = \frac{4}{3} a\,VT^3$$

şi pentru densitatea de entropie

$$s = \frac{4}{3} a\,T^3.$$

Starea gazului fotonic poate fi variată prin diferite procese. Să examinăm două procese speciale : procesul izotermic și procesul adiabatic. În cazul procesului *izotermic* densitatea de energie nu variază, prin urmare nu variază nici presiunea de radiație.

În cazul proceselor adiabatice entropia rămîne constantă, deci ecuația adiabatelor, în cazul cînd variabilele independente sînt T și V, este

$$T^3V = \text{const.}$$

În cazul cînd folosim ca variabile independente variabilele p și V, găsim

$$pV^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$$

§ 3.8. APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ȘI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA CORPURILE DIELECTRICE

O problemă importantă în legătură cu dielectricii este de a da expresia funcțiilor de stare pentru starea polarizată. Să presupunem că volumul corpului nu variază în decursul procesului de polarizare. În acest caz, ecuațiile (1.20) și (1.21) pot fi scrise sub forma

$$dU = TdS + \frac{VE}{4\pi}\,dD, \tag{3.31}$$

$$dU' = TdS + VE\,dP. \tag{3.32}$$

Avînd în vedere că $D = \varepsilon E$, la corpuri dielectrice omogene și izotrope, găsim la temperatură constantă

$$dF = d\left(\frac{D^2}{8\pi\varepsilon}V\right),$$

de unde, prin integrare de la $D = 0$ pînă la D, rezultă

$$F(D,\ T) = F(0,\ T) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}V. \tag{3.33}$$

$F(0,\ T)$ este energia liberă a unui mol de substanță în absența cîmpului electric, la volum constant V și la temperatură T. Se vede că în cazul cîmpului electric avem o energie liberă suplimentară

$$F_e = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}V = \frac{V\varepsilon}{8\pi}E^2. \tag{3.34}$$

În (3.33) este dat F în funcție de D și T. Folosind expresia (3.33) și prima ecuație (2.54) — în cazul nostru $x_1 = D$, $y_1 = VE/4\pi$ — găsim

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,D} = S(0,\ T) - \frac{VD^2}{8\pi}\frac{d\frac{1}{\varepsilon}}{dT}. \tag{3.35}$$

Pentru energia internă avem

$$U = F + TS = U(0,\ T) + \frac{VD^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\varepsilon + T\frac{d\varepsilon}{dT}\right). \tag{3.36}$$

Se poate da și U'. Deoarece în cazul nostru

$$U' = U - \frac{1}{8\pi} E^2 V,$$

avem

$$U'(D,\ T) = U(0,\ T) + \frac{VD^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\varepsilon - 1 + T\frac{d\varepsilon}{dT}\right). \tag{3.37}$$

Capacitatea calorică a corpurilor dielectrice în cîmp electrostatic

a. *Căldura molară pentru V și D constanți.* Pentru a obține ca D să fie constant în procesul de transformare, dielectricul este introdus între două plăci de condensator, a căror armături au sarcină electrică constantă. Capacitatea calorică pentru un mol de substanță este dat de relația

$$C_{VD} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_D.$$

Folosind expresia lui U (3.36), găsim

$$C_{VD} = C_{V0} - \frac{D^2 V}{8\pi} T \frac{d^2 \frac{1}{\varepsilon}}{dT^2}. \tag{3.38}$$

b. *Căldura molară pentru E constant.* Ecuația (3.31) poate fi scrisă sub forma

$$d\left(U - \frac{1}{4\pi} E\, D\, V\right) = \delta Q - \frac{1}{4\pi} V\, D\, dE.$$

Funcția

$$U - \frac{V}{4\pi} ED$$

este funcția de entalpie pentru dielectric. Să notăm această funcție cu H_d. Dacă se exprimă entalpia în funcție de E și T găsim

$$C_{VE} = \left(\frac{\partial H_d}{\partial T}\right)_E.$$

Funcția de entalpie poate fi dată folosind ecuația (3.36):

$$H_d = U(0,\ T) + \frac{E^2}{8\pi} V\left(T\frac{d\varepsilon}{dT} - \varepsilon\right); \tag{3.39}$$

deci pentru C_{VE} avem

$$C_{VE} = C_{V0} + V\frac{TE^2}{8\pi}\frac{d^2\varepsilon}{dT^2}. \tag{3.40}$$

Starea în care E este constant poate fi realizată în cazul cînd dielectricul este întrodus între armăturile unui condensator conectat în circuitul unui element cu f.e.m. constantă.

c. *Căldura molară pentru P și V constant.* Din ecuația (3.32) rezultă că pentru P constant

$$C_{VP} = \left(\frac{\partial U'}{\partial T}\right)_P. \tag{3.41}$$

Pentru a da expresia lui C_{VP} folosim analogia între ecuația (3.32) şi ecuația (3.1). Se vede că presiunii p îi corespunde mărimea $-E$, iar volumului V mărimea VP. Folosind această analogie, pe baza ecuației (3.9), avem

$$C_{VE} - C_{VP} = -TV\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E.$$

Dar $P = \chi(T)\ E$, unde $\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$. Dacă se ia în considerare acest fapt, găsim

$$C_{VE} - C_{VP} = \frac{VT}{\chi}\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)^2 E^2. \tag{3.42}$$

C_{VE} este dat de (3.40), deci din ecuația (3.42) se poate deduce şi expresia lui C_{VP}.

Pe baza ecuațiilor (3.38) şi (3.40) mai poate fi dată diferența între C_{VE} şi C_{VD}:

$$C_{VE} - C_{VD} = \frac{VTE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2. \tag{3.43}$$

§ 3.9. PROCESE IZOTERMICE ŞI ADIABATICE ÎN CAZUL CORPURILOR DIELECTRICE

A. Procese izotermice. Să calculăm efectul termic al procesului de polarizare pentru cazul cînd E crește de la valoarea zero pînă la valoarea E. Din ecuația (3.32) rezultă

$$\delta Q = dU' - VE\ dP = T\ dS. \tag{3.44}$$

Dacă se aleg ca variabile independente E şi T, din această ecuație găsim

$$dS = \left[\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_T - VE\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T\right]\frac{dE}{T} + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U'}{\partial T}\right)_E - VE\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right]dT.$$

Folosind faptul că dS este o diferențială totală exactă, ajungem la relația

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_T = VE\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + VT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E. \tag{3.45}$$

Din ecuația (3.44), pentru T constant, rezultă

$$dQ_T = \left[\left(\frac{\partial U'}{\partial E}\right)_T - VE\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T\right] dE.$$

Folosind ecuația (3.45) găsim

$$dQ_T = VT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE.$$

Dacă se ia în considerare că $P = (\varepsilon - 1)\, E : 4\pi$ ajungem la relația

$$dQ_T = \frac{VTE}{4\pi}\frac{d\varepsilon}{dT}\, dE.$$

Integrînd ambele părți ale ecuației în raport cu E de la 0 pînă la E, obținem mărimea căutată:

$$Q_T = \frac{VE^2}{8\pi} T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Se știe că energia folosită pentru a realiza, într-un proces izotermic, un cîmp electric, pentru care mărimea vectorului de intensitate este E, are valoarea

$$W = \frac{\varepsilon}{8\pi} E^2 V.$$

Pentru raportul dintre Q_T și W găsim

$$\frac{Q_T}{W} = \frac{T}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}.$$

În cazul sulfurei de carbon (CS_2) pentru $T = 300°K$ avem $d\varepsilon/dT = -9{,}2 \cdot 10^{-4}$, deci $Q_T/W = 0{,}276$.

Deobicei se spune că condensatorul înmagazinează energie electrică. Din cele de mai sus se vede că acest enunț nu este destul de exact, deoarece în cazul de mai sus se înmagazinează numai circa trei pătrimi din lucrul efectuat, o pătrime fiind cedată prin efect termic mediului înconjurător, dacă procesul este izotermic.

B. **Procese adiabatice.** Se poate da ecuația diferențială a adiabatelor folosind expresia (3.35) a lui S. Pentru procese adiabatice $dS = 0$. Avem deci

$$dS = \left(C_{V0} - \frac{VD^2T}{8\pi}\frac{d^2\frac{1}{\varepsilon}}{dT^2}\right)\frac{dT}{T} - \frac{VD}{4\pi}\frac{d\frac{1}{\varepsilon}}{dT}\, dD = 0.$$

Dacă D este mic, termenul al doilea din paranteză poate fi neglijat față de primul. Ajungem deci la ecuația

$$dT = \frac{TVD}{4\pi C_{V_0}} \frac{d\frac{1}{\varepsilon}}{dT} dD. \tag{3.46}$$

ε poate fi dat sub forma

$$\varepsilon = \alpha + \frac{\beta}{T},$$

unde α și β sînt constante caracteristice pentru dielectricul dat. β este un număr pozitiv. Pentru $d\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) : dT$ găsim

$$\frac{d\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}{dT} = -\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\beta}{\varepsilon^2 T^2} > 0.$$

Avînd în vedere acest fapt, pe baza relației (3.47) putem afirma:

$$\text{sgn } dT = \text{sgn } dD. \tag{3.47}$$

Deci în procesul de polarizare adiabatică are loc o încălzire, iar în cazul unui proces de depolarizare adiabatică are loc o răcire.

§ 3.10. APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ŞI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA CORPURILE PARAMAGNETICE

Toate formulele stabilite pentru corpurile dielectrice sînt valabile pentru corpurile paramagnetice, dacă în loc de E folosim H, în loc de D folosim B (mărimea vectorului de inducție magnetică) și în loc de P pe M (mărimea momentului magnetic indus într-o unitate de volum). M se numește magnetizare. În loc de ε folosim mărimea μ (permeabilitatea magnetică).

Să ne ocupăm cu formula corespunzătoare formulei (3.46) deoarece această formulă are o importanță practică foarte mare. Ecuația pe care o vom examina este

$$dT = \frac{TVB}{4\pi C_{V0}} \frac{d\frac{1}{\mu}}{dT} dB. \tag{3.48}$$

Despre dependența lui μ de temperatură putem face observații cu totul analoage observațiilor făcute pentru cazul lui ε. Pe baza ecuației (3.48) putem deci afirma că

$$\text{sgn } dT = \text{sgn } dB.$$

Deci în cazul magnetizării adiabatice are loc o încălzire, iar în cazul demagnetizării adiabatice are loc o răcire.

S-a stabilit că la temperaturi joase dependența lui C_{V0} poate fi dată de funcția

$$C_{V0} = b\ T^3,$$

unde b este o constantă. Pe baza ecuației (3.48) găsim deci pentru temperaturi joase

$$dT = \frac{V}{8\pi\mu^2}\frac{\beta^*}{bT^4}d(B^2). \tag{3.49}$$

Din ecuația (3.49) se vede că la temperaturi mici dT este proporțional cu $1/T^4$, deci prin demagnetizare adiabatică se poate obține o scădere de temperatură destul de mare. Pe aceasta se bazează metoda obținerii temperaturilor extrem de joase. Corpul se magnetizează izotermic la temperatura heliului lichid, după care se întrerupe cîmpul în mod adiabatic. Are loc o demagnetizare care duce la o răcire considerabilă a corpului.

§ 3.11. INEGALITĂȚI TERMODINAMICE REFERITOARE LA STAREA DE ECHILIBRU A SISTEMULUI FORMAT DINTR-UN REZERVOR ȘI UN CORP FĂRĂ REACȚIE CHIMICĂ. ÎN SISTEM POT AVEA LOC NUMAI EFECTE MECANICE ȘI TERMICE. PRIMUL PRINCIPIU AL LUI LE CHATELIER-BRAUN

În cele precedente am introdus atît pentru cazul mișcării mecanice cît și pentru cazul mișcării termice, cîte doi parametri de stare: — p, V, respectiv, T, S. Parametrii de stare referitori la diferitele forme de mișcare pot fi împărțiți în două mari grupe:

a. *Parametri de intensitate.* Parametrii de intensitate nu sînt în legătură directă cu masa totală și compoziția corpului. Parametrul de intensitate a mișcării mecanice este — p, iar a mișcării termice T. Pentru ilustrare să dăm un exemplu simplu. Dacă avem 10 l de apă, și această cantitate o împărțim în două, temperatura celor două părți va fi egală cu temperatura intregii cantități. Deci temperatura nu depinde în mod direct de masa totală.

b. *Parametri de cantitate.* Acești parametri sînt în legătură directă cu masa totală și compoziția corpului. Parametrul de cantitate care aparține mișcării mecanice este V, parametrul de cantitate a mișcării termice este S. Parametrii de cantitate se mai caracterizează și prin următoarele: la procesele cvasistatice reversibile variază numai acei parametri de cantitate care corespund efectelor ce au loc. De exemplu, dacă are loc un efect termic, efectul duce neapărat la o variație de entropie. În lipsa efectului termic nu are loc variație de entropie.

În paragraful 1.3 am stabilit că pentru ca două corpuri să fie în echilibru (dacă au loc numai efectele mecanic și termic) este necesar ca presiunile și temperaturile celor două corpuri să fie egale. *Putem afirma*

deci că parametrii de intensitate corespunzători corpurilor în echilibru au valori egale.

În cele ce urmează vom stabili relaţii referitoare la starea de echilibru. Vom studia echilibrul dintre un corp şi un rezervor care are temperatura şi presiunea constantă. Fie T temperatura rezervorului şi p presiunea rezervorului. La echilibru, temperatura, respectiv presiunea corpului, este egală cu temperatura, respectiv presiunea rezervorului. În paragraful 2.11 am stabilit inegalitatea (2.51). În această inegalitate variaţiile (de energie internă, de entropie, de volum) sînt date pentru procesul stabilirii echilibrului. Dacă studiem un proces în care sistemul se îndepărtează tot mai mult de starea de echilibru, şi dacă variaţiile se dau pentru această direcţie a transformării, în loc de inegalitatea (2.51) avem

$$\Delta U - T\Delta S + p\ \Delta V > 0. \tag{3.50}$$

Fie starea iniţială starea de echilibru şi fie S şi V entropia, respectiv volumul, în această stare. Să dăm energia internă în funcţie de S şi V. În acest caz, pentru expresia din partea întîia a inegalităţii avem

$$U(S + \Delta S,\ V + \Delta V) - U(S,\ V) - T\Delta S + p\Delta V.$$

Prin dezvoltare în serie în jurul valorilor S şi V obţinem

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T\right]\Delta S + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S + p\right]\Delta V +$$

$$+ \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] + \ldots > 0. \tag{3.51}$$

Deoarece

$$dU = TdS - pdV,$$

avem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \tag{3.52}$$

Avînd în vedere aceste relaţii, pe baza inegalităţii (3.51) putem afirma că pentru o variaţie în care starea iniţială este starea de echilibru, forma cvadratică

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\Delta S\ \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2 \tag{3.53}$$

este *pozitiv definită.*

Forma cvadratică (3.53) este pozitiv definită, dacă au loc inegalităţile

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{3.54}$$

Avînd în vedere relaţiile (3.52), precum și primele două inegalități (3.54), obţinem

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0,$$

sau

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > 0. \tag{3.55}$$

Deoarece pe baza ecuației (3.11)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T},$$

din prima inegalitate (3.55), mai rezultă, că

$$C_V > 0. \tag{3.56}$$

Să stabilim inegalitățile care pot fi deduse din a treia inegalitate (3.54). Această inegalitate se poate scrie și sub forma

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}\right)}{\partial (S, V)} > 0,$$

de unde, folosind relațiile (3.52), găsim

$$-\frac{\partial (T, p)}{\partial (S, V)} > 0.$$

Dar

$$\frac{\partial (T, p)}{\partial (S, V)} = \frac{\frac{\partial (T, p)}{\partial (T, V)}}{\frac{\partial (S, V)}{\partial (T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\frac{\partial (T, p)}{\partial (S, p)}}{\frac{\partial (S, V)}{\partial (S, p)}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}. \tag{3.57}$$

Avînd în vedere a treia inegalitate (3.54) și relațiile (3.57), precum și inegalitățile (3.55), obținem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p > 0, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0. \tag{3.58}$$

Folosind ecuația (3.12) din prima inegalitate (3.58) găsim

$$C_p > 0. \tag{3.59}$$

Din relațiile (3.57) mai rezultă

$$C_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = C_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{3.60}$$

Ce exprimă inegalitățile (3.55) și (3.58)? Să introducem următoarele notații: $x_1 = V$, $x_2 = S$, $Y_1 = -p$, $Y_2 = T$. Deci parametrii de intensitate i-am notat cu Y_i, iar parametrii de cantitate cu x_i. În acest caz, inegalitățile (3.55) au forma

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{x_j} > 0, \quad i, j = 1, 2, \tag{3.61}$$

iar inegalitățile (3.58) au forma

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} > 0, \quad i = j = 1, 2. \tag{3.62}$$

Inegalitățile (3.61), (3.62) sînt expresiile matematice ale *primului principiu al lui Le Chatelier-Braun*. Acest principiu poate fi formulat în felul următor:

Dacă starea de echilibru stabil a corpului cu mediul înconjurător este perturbată prin variația unuia dintre parametri de intensitate a mediului înconjurător, are loc neapărat o variație a parametrului de cantitate respectiv. Parametrul de cantitate variază în direcția în care are loc un proces de egalizare a parametrului de intensitate. Cu alte cuvinte variația parametrilor x_i și Y_i au întotdeauna același semn.

Inegalități termodinamice pot fi stabilite și pentru alte efecte, de exemplu pentru efecte electrice și magnetice. Un dielectric se introduce între plăcile unui condensator plan. Dielectricul ocupă numai o parte a spațiului dintre plăcile condensatorului. Cele două plane care încon- joară dielectricul trebuie să fie paralele cu plăcile condensatorului. Condiția ca cîmpul electric să fie în echilibru cu dielectricul polarizat este ca D să fie constant între plăcile condensatorului. Putem afirma deci că D este parametrul de intensitate a mișcării electrice (polarizare și depolarizare). Parametrul de cantitate respectiv este P. Din electrodinamică se știe că pentru cazul cînd au loc numai efecte termice și electrice, avem

$$\left(\frac{\partial P}{\partial D}\right)_T > 0. \tag{3.63}$$

Pentru corpuri paramagnetice avem inegalitatea

$$\left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_T > 0. \tag{3.64}$$

Aceste inegalități au forma (3.62).

§ 3.12. AL DOILEA PRINCIPIU AL LUI LE CHATELIER-BRAUN

Dacă pentru parametrii de stare x_1, x_2, Y_1, Y_2 forma diferențială

$$dZ = Y_1(x_1, x_2)\,dx_1 + Y_2(x_1, x_2)\,dx_2 \tag{3.65}$$

este diferențială totală exactă și totodată

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial Y_j}\right)_{Y_i} > 0, \tag{3.66}$$

atunci

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{x_j} < \left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_j}. \tag{3.67}$$

Am dat formularea matematică a principiului al doilea al lui Le Chatelier-Braun.

Să trecem la demonstrarea teoremei formulate. Din expresia diferențială (3.65) rezultă

$$d(Z - x_1 Y_1 - x_2 Y_2) = - x_1 dY_1 - x_2 dY_2.$$

Folosind faptul că expresia din partea a doua a ecuației este o diferențială totală exactă, obținem relația

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial x_j}{\partial Y_i}\right)_{Y_j}. \tag{3.68}$$

Avem identitatea

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{x_j} = \frac{\partial(x_i, x_j)}{\partial(Y_i, x_j)} = \frac{\dfrac{\partial(x_i, x_j)}{\partial(Y_i, Y_j)}}{\dfrac{\partial(Y_i, x_j)}{\partial(Y_i, Y_j)}}.$$

Pentru determinanții funcționali de la numărător și numitor avem

$$\frac{\partial(x_i, x_j)}{\partial(Y_i, Y_j)} = \begin{vmatrix} \left(\dfrac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} & \left(\dfrac{\partial x_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_i} \\ \left(\dfrac{\partial x_j}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} & \left(\dfrac{\partial x_j}{\partial Y_j}\right)_{Y_i} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} \left(\frac{\partial x_j}{\partial Y_j}\right)_{Y_i} - \left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_j}\right)_{Y_i} \left(\frac{\partial x_j}{\partial Y_i}\right)_{Y_j}, \tag{3.69}$$

$$\frac{\partial(Y_i, x_j)}{\partial(Y_i, Y_j)} = \left(\frac{\partial x_j}{\partial Y_j}\right)_{Y_i}. \tag{3.70}$$

Folosind relațiile (3.68), (3.69), (3.70) pentru $\left(\dfrac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{x_j}$ găsim

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{x_j} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_j} - \frac{\left(\dfrac{\partial x_i}{\partial Y_j}\right)^2_{Y_i}}{\left(\dfrac{\partial x_j}{\partial Y_j}\right)_{Y_i}}. \tag{3.71}$$

Din relația (3.71), avînd în vedere inegalitatea (3.66), obținem inegalitatea (3.67). Cu aceasta teorema este demonstrată.

Care este conţinutul fizic al teoremei?

Faptul că avem două perechi de parametri de stare înseamnă că între corpul termodinamic şi mediul înconjurător au loc *numai două efecte*. Efectul i este în legătură cu parametrii de stare x_i, Y_i, iar efectul j estè în legătură cu parametrii de stare x_j, Y_j. Dacă Y_i este diferit pentru corpul termodinamic şi mediul înconjurător şi Y_j are aceeaşi valoare, va avea loc neapărat efectul i, datorită căruia corpul pierde sau cîştigă mişcare de formă corespunzătoare efectului i. Dacă corpul pierde mişcare de forma i, atunci în corpul termodinamic are loc o transformare a formei de mişcare j în forma de mişcare i. Dacă corpul cîştigă mişcare de forma i, atunci în corpul termodinamic are loc transformarea formei de mişcare i în forma de mişcare j. Cu cît această transformare este mai dificilă, cu atît corpul termodinamic se comportă mai stabil faţă de perturbaţia amintită. Măsura stabilităţii poate fi dată prin variaţia lui x_i, care corespunde variaţiei $\Delta Y_i = 1$. Inegalitatea (3.67) arată că *stabilitatea corpului faţă de perturbaţia legată de mişcarea de forma* (i) *este mai mare în cazul cînd* x_j *se menţine constant, decît în cazul cînd* Y_j *se menţine constant* (principiul al doilea al lui Le Chatelier-Braun).

Folosind inegalităţile (3.61), (3.62) şi (3.67) să stabilim relaţii pentru cazuri particulare.

A. Între corp şi mediul înconjurător au loc efecte mecanice şi termice. În acest caz putem pune $x_1 = V$, $x_2 = S$, $Y_1 = -p$, $Y_2 = T$. Avem inegalităţile

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0, \tag{3.72}$$

sau

$$C_p > C_V > 0, \tag{3.73}$$

şi

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S > 0. \tag{3.74}$$

a) Dacă există o diferenţă de temperatură între corp şi rezervor va avea loc un efect termic. Dacă temperatura rezervorului este mai mare decît a corpului, corpul primeşte mişcare termică. Dacă corpul se menţine la presiune constantă în decursul procesului de egalizare a temperaturii, are loc transformarea mişcării termice a corpului în mişcare mecanică, Or, pentru cazul cînd volumul este constant, această transformare este imposibilă. Din acest motiv stabilitatea corpului faţă de perturbare este mai mare în cazul cînd V este constant, faţă de cazul cînd p se menţine la o valoare constantă.

b) Dacă presiunea mediului înconjurător este mai mare decît a corpului, are loc un efect mecanic. În cazul acestui efect, în corpul termodinamic are loc transformarea mişcării mecanice în mişcare termică. Pentru T constant mişcarea termică trece în mediul înconjurător. Pentru S constant corpul nu pierde mişcare termică. Din acest motiv stabilita-

tea sistemului față de perturbație este mai mare cînd S este constant decît în cazul cînd T este constant, deoarece variația de volum pentru $\Delta p=1$ este mai mică, dacă S este constant, față de cazul cînd T are valoare constantă.

B. **Între corp și mediul înconjurător au loc efecte termice și electrice.** Pentru acest caz, din ecuația $dU' = TdS + VEdP$, avînd în vedere că $D = E + 4\pi P$, obținem

$$d(U' + 2\pi VP^2) = T\,dS + VD\,dP.$$

Există deci funcția Z (relația (3.65)). Mai avem $x_1 = S$, $Y_1 = T$, $x_2 = VP$, $Y_2 = D$. Pot fi stabilite următoarele inegalități:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_D > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P > 0, \tag{3.75}$$

sau

$$C_{VD} > C_{VP} > 0 \tag{3.76}$$

și

$$\left(\frac{\partial P}{\partial D}\right)_T > \left(\frac{\partial P}{\partial D}\right)_S > 0. \tag{3.77}$$

a) Dacă temperatura mediului înconjurător este mai mare decît a corpului, corpul primește mișcare termică. În corp are loc transformarea mișcării termice în mișcare electrică. Pentru P constant această transformare este cu totul îngreunată. Din acest motiv variația de entropie, corespunzătoare variației $\Delta T = 1$, este mai mare pentru D constant, decît pentru P constant. Prin urmare stabilitatea sistemului în echilibru stabil este mai mare în procesul cu P constant decît în procesul pentru care D are valoare constantă.

b) Dacă D este mai mare în mediul înconjurător decît în corp, are loc un efect electric. În corp are loc transformarea mișcării electrice în mișcare termică. Pentru T constant corpul pierde mișcare termică. Pentru S constant nu are loc schimb de mișcare termică. Stabilitatea corpului pentru S constant este mai mare decît pentru T constant.

Pentru cazul cînd au loc efecte magnetice și termice putem face observații cu totul analoage cazului B.

§ 3.13. DEPENDENȚA PARAMETRILOR DE STARE DE COMPOZIȚIE

În cele de mai sus am presupus că nu are loc un schimb de materie între corp și mediul înconjurător. Din acest motiv numerele de moli n_1, $n_2, \ldots, n_k$ au fost considerate constante. Să examinăm cazul cînd are loc un schimb de materie între corp și mediul înconjurător, presupunînd că în corp nu au loc reacții chimice. Dacă nu au loc efecte electrice și magnetice, putem afirma că U este funcție de p, T, $n_1, \ldots, n_k$:

$$U = U(p, T, n_1, n_2, \ldots, n_k).$$

Diferențiala totală exactă a acestei funcții este

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_i\,dn_i, \text{ unde } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{p,\,T}. \tag{3.78}$$

μ_i se numește *potențial chimic al componentului i*. Avînd în vedere că $H = U + pV$, $F = U - TS$, $G = U + pV - TS$ găsim expresiile

$$dH = T\,dS + V\,dp + \sum \mu_i dn_i, \tag{3.79}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i, \tag{3.80}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i, \tag{3.81}$$

de unde rezultă

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,\,V,\,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,\,p,\,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\,V,\,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_j}. \tag{3.82}$$

Din ecuațiile (3.78) — (3.81) rezultă

$$\begin{aligned} d\left(U - \sum \mu_i n_i\right) &= TdS - pdV - \sum n_i d\mu_i, \\ d\left(H - \sum \mu_i n_i\right) &= TdS + Vdp - \sum n_i d\mu_i, \\ d\left(F - \sum \mu_i n_i\right) &= -SdT - pdV - \sum n_i d\mu_i, \\ d\left(G - \sum \mu_i n_i\right) &= -SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i. \end{aligned} \tag{3.83}$$

Să notăm funcțiile din paranteză cu Ω_U, Ω_H, Ω_F, Ω_G. Pentru aceste funcții avem

$$-n_i = \left(\frac{\partial \Omega_U}{\partial \mu_i}\right)_{S,\,V,\,\mu_j} = \left(\frac{\partial \Omega_H}{\partial \mu_i}\right)_{S,\,p,\,\mu_j} = \left(\frac{\partial \Omega_F}{\partial \mu_i}\right)_{T,\,V,\,\mu_j} = \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu_i}\right)_{T,\,p,\,\mu_j}. \tag{3.84}$$

Să notăm cu Y un parametru de cantitate oarecare (U, S, F, G, V etc.). Să exprimăm pe Y în funcție de p, T, n_i. Pentru diferențiala totală exactă a funcției, pentru cazul cînd p și T sînt constanți avem

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{p,\,T} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{p,\,T} dn_2 + \cdots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_k}\right)_{p,\,T} dn_k. \tag{3.85}$$

Derivatele parțiale ale lui Y în raport cu n_i se notează cu $\overline{Y}_i$ și se numesc *mărimi termodinamice parțiale*. Mărimile termodinamice parțiale ale potențialului termodinamic se numesc *potențiale chimice* și se notează cu μ_i. O problemă foarte importantă în termodinamică este de a da funcțiile de mărimi termodinamice parțiale.

§ 3.14. ECUAŢIA GIBBS-DUHEM

Din practică se cunoaşte că, dacă în loc de numerele de moli n_i se iau componenţii în cantităţi de tn_i moli, parametrii cantitativi de stare ai corpului — la presiune şi temperatură constantă — sînt de t ori mai mari decît în starea iniţială. Deci

$$Y(p, T, tn_1, tn_2, \ldots, tn_k) = t\, Y(p, T, n_1, n_2, \ldots, n_k).$$

Acest fapt experimental arată că parametrii termodinamici de cantitate sînt funcţii omogene de gradul întîi în sensul lui Euler. Deci Y poate fi dat sub forma

$$Y = \sum_{i=1}^{k} n_i \overline{Y}_i . \tag{3.86}$$

Pentru diferenţiala totală exactă a funcţiei Y, pe baza ecuaţiilor (3.85) şi (3.86), avem

$$dY = \sum \overline{Y}_i\, dn_i ,$$

$$dY = \sum \overline{Y}_i\, dn_i + \sum n_i\, d\overline{Y}_i .$$

Deoarece cele două expresii ale lui dY trebuie să fie identice (avem de a face cu o singură funcţie Y), trebuie să avem

$$\sum n_i\, d\overline{Y}_i = 0, \tag{3.87}$$

de unde, prin împărţire cu $n_1 + n_2 + \ldots + n_k$, găsim

$$\sum N_i\, d\overline{Y}_i = 0. \tag{3.88}$$

Ecuaţiile (3.87) şi (3.88) se numesc ecuaţii Gibbs-Duhem.

Din relaţia (3.86) rezultă că mărimile parţiale sînt funcţii de gradul zero a numerelor de moli. Pentru a demonstra acest fapt, să folosim ecuaţia

$$Y(p, T, tn_i) = t\, Y(p, T, n_i).$$

Avînd în vedere relaţia (3.86), găsim

$$t\, Y(p, T, n_i) = \sum tn_i\, \overline{Y}_i(p, T, tn_i),$$

sau

$$Y(p, T, n_i) = \sum n_i \overline{Y}_i(p, T, tn_i).$$

Dar

$$Y(p, T, n_i) = \sum n_i\, \overline{Y}_i(p, T, n_i).$$

Din ultimele două ecuaţii rezultă

$$\overline{Y}_i(p, T, tn_i) = \overline{Y}_i(p, T, n_i).$$

Cu aceasta afirmaţia noastră este demonstrată. Pentru cazul unei funcţii omogene de gradul zero se poate arăta că funcţia depinde de mărimile

n_i/n_k, unde i poate avea valorile 1, 2, ..., $k-1$. Dar aceste mărimi pot fi exprimate cu ajutorul a $k-1$ fracţii molare, deoarece avem sistemul de ecuaţii

$$N_i = \frac{\dfrac{n_i}{n_k}}{\dfrac{n_1}{n_k} + \dfrac{n_2}{n_k} + \ldots + \dfrac{n_{k-1}}{n_k} + 1}, \quad i = 1, 2, \ldots, k-1.$$

Din acest sistem de ecuaţii n_i/n_k se poate da în funcţie de $k-1$ fracţii molare: $N_1, N_2, \ldots, N_{k-1}$. Avem deci

$$\overline{Y}_i = \overline{Y}_i(p, T, N_1, N_2, \ldots, N_{k-1}), \; i = 1, 2, \ldots, k.$$

În cele ce urmează vom da o aplicaţie a ecuaţiei Gibbs-Duhem. Pentru un corp cu doi componenţi ecuaţia are forma

$$(1 - N_2)\, d\overline{Y}_1(N_2) + N_2 d\overline{Y}_2(N_2) = 0.$$

Ecuaţia Gibbs-Duhem, după cum se vede, face legătura între cele două funcţii termodinamice parţiale. Din ecuaţie, dacă se cunoaşte de exemplu funcţia $\overline{Y}_1(N_2)$, se poate da funcţia $\overline{Y}_2(N_2)$. Înainte de a trece la demonstraţia acestui fapt să facem o observaţie importantă.

Un corp termodinamic cu doi componenţi poate fi preparat prin amestecarea a doi componenţi puri. Din ecuaţia

$$Y = N_1 \overline{Y}_1(p, T, N_2) + N_2 \overline{Y}_2(p, T, N_2),$$

care se referă la un mol de amestec (pentru care $n_1 + n_2 = 1$, deci $N_1 = n_1$ şi $N_2 = n_2$) se vede că

$$\overline{Y}_1(p, T, 0) = Y_1^0(p, T), \tag{3.89}$$
$$\overline{Y}_2(p, T, 1) = Y_2^0(p, T),$$

unde Y_1^0 şi Y_2^0 sînt funcţii termodinamice referitoare la un mol de substanţă pură.

Relaţiile (3.89) au loc în cazul cînd substanţele în stare pură au aceeaşi stare de agregare. În cazul cînd componenţii, din care este format amestecul, nu au în stare pură aceeaşi stare de agregare, relaţia de mai sus este valabilă numai pentru componenţii a căror stare de agregare este aceeaşi cu cea a amestecului format.

Din ecuaţia Gibbs-Duhem găsim

$$d\overline{Y}_2 = -\frac{1 - N_2}{N_2} d\overline{Y}_1.$$

Dacă cei doi componenţi în stare pură au aceeaşi stare de agregare, prin integrare între limitele 0 şi N_2 obţinem

$$\overline{Y}_2(N_2) = Y_2^0 - \int_0^{N_2} \frac{1 - N_2}{N_2}\, d\overline{Y}_1. \tag{3.90}$$

§ 3.15. O METODĂ PENTRU DETERMINAREA MĂRIMILOR TERMODINAMICE PARȚIALE

Mărimea termodinamică Y poate fi dată, prin măsurători experimentale, în funcție de numerele de moli. În cazul unui corp cu doi componenți, Y se poate da în funcție de n_1 și n_2. Dacă $n_1 + n_2 = 1$, spunem că avem un mol de amestec. Pentru un mol de amestec numerele de moli sînt egale cu fracțiile molare : $n_1 = N_1$, $n_2 = N_2$. Mărimea termodinamică Y referitoare la un mol de amestec, poate fi dată în funcție de o fracție molară : $Y = Y(N_2)$. Pe baza ecuației (3.86) putem scrie

$$Y = (1 - N_2)\,\overline{Y}_1 + N_2\overline{Y}_2.$$

Diferențiala totală exactă a acestei funcții pentru presiune și temperatură constantă este

$$dY = (1 - N_2)\,d\overline{Y}_1 + $$

$$+ N_2 d\overline{Y}_2 + (\overline{Y}_2 - \overline{Y}_1)\,dN_2.$$

Avînd în vedere ecuația Gibbs-Duhem găsim

$$dY = (\overline{Y}_2 - \overline{Y}_1)\,dN_2. \quad (3.91)$$

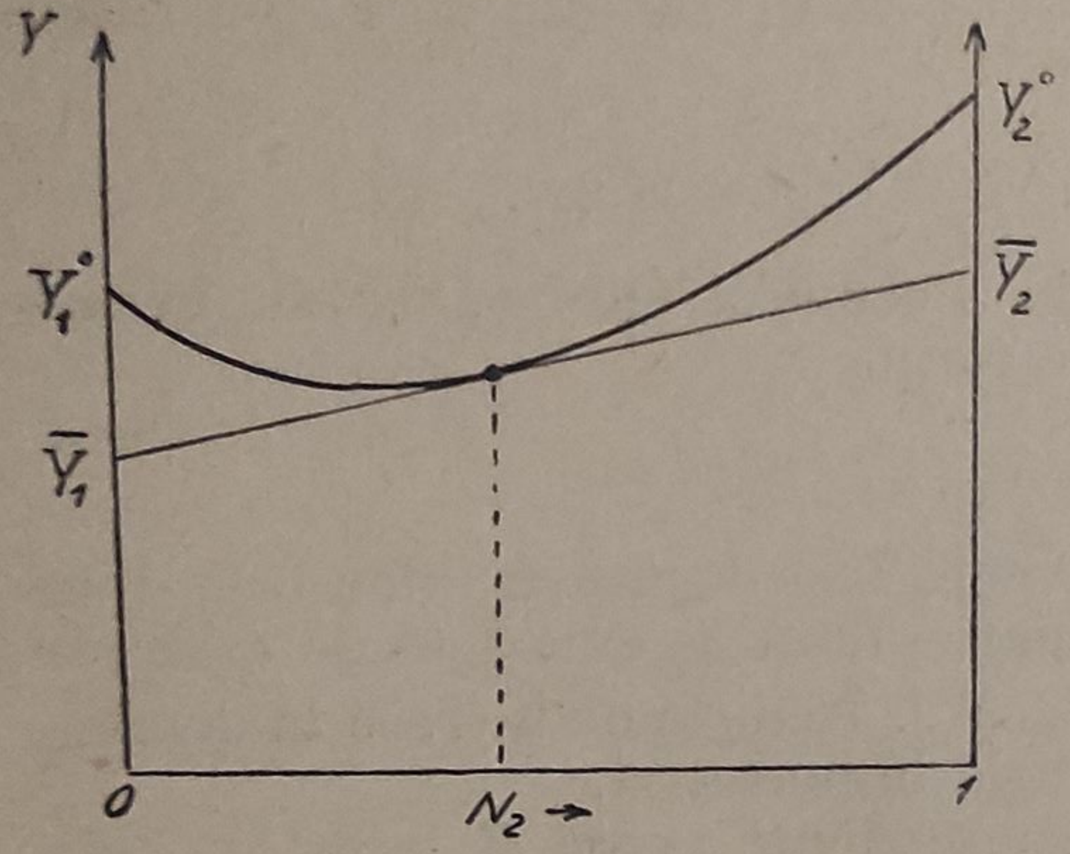


Fig. 7. — Determinarea mărimilor termodinamice parțiale prin metoda tangentei.

Dacă într-un sistem de coordonate (Y, N_2) se dă curba de reprezentare a funcției $Y(N_2)$, rezultatul dat de (3.91) arată că tangenta unghiului determinat de axa N_2 și de tangenta dusă în punctul corespunzător valorii N_2 este $\overline{Y}_2 - \overline{Y}_1$.
Din ecuațiile

$$Y = (1 - N_2)\,\overline{Y}_1 + N_2\overline{Y}_2,\ \frac{dY}{dN_2} = \overline{Y}_2 - \overline{Y}_1,$$

găsim

$$\overline{Y}_1 = Y - N_2\frac{dY}{dN_2},\ \overline{Y}_2 = Y + (1 - N_2)\frac{dY}{dN_2}. \quad (3.92)$$

Aceste rezultate arată, că tangenta dusă în punctul corespunzător valorii N_2 determină pe dreptele $N_2 = 0$ și $N_2 = 1$ segmente a căror mărime este egală cu mărimea parțială a componentului 1, respectiv 2.

Am dat deci o metodă analitică și totodată o metodă grafică pentru determinarea valorii mărimilor termodinamice parțiale.

Observație. Pentru a da compoziția corpurilor, în loc de fracția molară a componentului 2 se poate da și fracția de greutate referitoare la acest component, notată cu r. Dacă în loc de fracții molare folosim fracții de greutate, iar în loc de numere de moli cantitatea de substanță exprimată

în grame, toate relațiile stabilite pentru numere de moli și fracții molare sînt valabile pentru cazul cînd cantitatea substanțelor se dă în grame și compoziția se dă cu ajutorul fracțiilor de greutate. În loc de n_i trebuie scris atunci m_i, iar în loc de N_i, r_i.

§ 3.16. RELAŢII REFERITOARE LA MĂRIMILE TERMODINAMICE PARŢIALE

Să presupunem că există relații de forma

$$z = f(x, y, \ldots)$$

între parametrii de stare a corpului cu mai mulți componenți. z depinde de numerele de moli numai în mod implicit, prin intermediul funcțiilor x, y, ... Dacă se ia derivata parțială a acestei funcții în raport cu n_i, găsim

$$\bar{z}_i = \frac{\partial f}{\partial x}\bar{x}_i + \frac{\partial f}{\partial y}\bar{y}_i + \ldots$$

Aplicație. Din relația $G = H - TS$ găsim

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i.$$

Din relațiile

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V$$

obținem

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -\bar{S}_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = \bar{V}_i. \tag{3.93}$$

Din ecuațiile deduse rezultă

$$\mu_i = \bar{H}_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i},$$

de unde

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}. \tag{3.94}$$

Dacă notăm cu C_p capacitatea calorică a unui amestec, avînd în vedere că C_p este o funcție omogenă de gradul întîi de numerele de moli, putem defini capacitățile calorice parțial molare prin relația

$$\overline{(C_p)}_i = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_k}. \tag{3.95}$$

Avînd în vedere că

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_i},$$

pentru mărimile parțial molare ale capacității calorice avem relația

$$\overline{(C_x)}_i = \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T}\right)_{p, n_i}. \tag{3.96}$$

§ 3.17. MĂRIMI MOLARE APARENTE

Pentru corpuri cu doi componenți se folosesc mult în calcule așa numitele mărimi molare aparente, referitoare la substanța dizolvată. Ecuația de definiție a mărimii molare aparente este

$$\Phi_Y = \frac{Y - n_1 Y_1^0}{n_2}. \tag{3.97}$$

Din ecuația aceasta rezultă

$$Y = n_1 Y_1^0 + n_2 \Phi_Y. \tag{3.98}$$

Se vede că $\overline{Y}_2$ poate fi dat dacă se studiază variația mărimii molare aparente în funcție de n_2. Pentru $\overline{Y}_2$ găsim

$$\overline{Y}_2 = \Phi_Y + n_2 \frac{\partial \Phi_Y}{\partial n_2}. \tag{3.99}$$

În practică n_1 se menține constant și se variază numai n_2. Deobicei se ia 1 000 grame din substanța 1 [de exemplu, din apă 55,55 moli].

Cum poate fi dată mărimea $\overline{Y}_1$? Folosind relația $Y = n_1 \overline{Y}_1 + n_2 \overline{Y}_2$ și relația (3.98), găsim

$$n_1 Y_1^0 + n_2 \Phi_Y = n_1 \overline{Y}_1 + n_2 \overline{Y}_2.$$

Din această ecuație rezultă

$$\overline{Y}_1 - Y_1^0 = \frac{n_2}{n_1} (\Phi_Y - \overline{Y}_2),$$

de unde pe baza relației (3.99) găsim

$$\overline{Y}_1 - Y_1^0 = - \frac{n_2^2}{n_1} \frac{\partial \Phi_Y}{\partial n_2}. \tag{3.100}$$

Am ajuns deci la următorul rezultat: se pot da mărimile molare parțiale dacă se cunoaște funcția Φ_Y și derivata acestei funcții în raport cu n_2, la n_1 constant.

§ 3.18. VARIAȚIA PARAMETRILOR DE STARE ÎN PROCESUL DE AMESTECARE

Să ne ocupăm numai de cazul cînd se amestecă două substanțe pure. Fie Y_1^0 și Y_2^0 parametrii termodinamici pentru substanțele pure luate în cantități de cîte un mol. Parametrul termodinamic respectiv al ameste-

cului este $Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2$. Variaţia parametrului de stare Y în procesul de amestecare este

$$\Delta Y = Y - (n_1 Y_1^0 + n_2 Y_2^0) = n_1 (\bar{Y}_1 - Y_1^0) + n_2 (\bar{Y}_2 - Y_2^0).$$

ΔY este o funcţie omogenă de gradul întîi ; din acest motiv avem ecuaţiile

$$\frac{\partial \Delta Y}{\partial n_1} = \bar{Y}_1 - Y_1^0, \quad \frac{\partial \Delta Y}{\partial n_2} = \bar{Y}_2 - Y_2^0. \tag{3.101}$$

Prima ecuaţie se referă la cazul cînd creşte cantitatea substanţei 1, adică a solventului. De aceea expresiile din cele două părţi ale primei ecuaţii (3.101) ne dau *mărimea diferenţială de diluare*. Expresiile din membrii întîi şi al doilea ai ecuaţiei a doua (3.101), referindu-se la creşterea substanţei 2 în amestec, se numesc *mărimi diferenţiale de amestecare sau de dizolvare*.

De ce numim mărimile introduse, mărimi diferenţiale? În procesul de diluare şi de dizolvare variază compoziţia amestecului. Mărimile introduse se referă la un amestec de concentraţie definită şi se pot determina în procese diferenţiale, cînd variaţia numerelor de moli este relativ mică.

Dacă la temperatură şi presiune constantă se dizolvă un mol de substanţă într-o cantitate determinată de solvent pur (care este ales prin convenţie) şi se obţine o soluţie de o anumită concentraţie, efectul termic observat se numeşte *căldură integrală de dizolvare*. Deci în acest caz parametrul de stare Y este entalpia şi se dă o variaţie finită a acestei mărimi. Pe baza celor spuse mai înainte se pot introduce noţiunile de căldură diferenţială de dizolvare şi de căldură diferenţială de diluare. Se poate da uşor relaţia între aceste mărimi şi căldura integrală de dizolvare (amestecare). După definiţia de mai sus, căldura integrală de amestecare este dată de expresia

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1 (\bar{H}_1 - H_1^0) + n_2 (\bar{H}_2 - H_2^0)}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_1 - H_1^0) + (\bar{H}_2 - H_2^0).$$

Să notăm fracţia n_1/n_2 cu η şi să o numim diluţie. Dacă se ia derivata lui $\Delta^i H_{diz}$ în raport cu η găsim

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial \eta} = \bar{H}_1 - H_1^0 = \Delta^d H_{dil}.$$

Cu $\Delta^d H_{dil}$ am notat căldura diferenţială de diluare. Pentru căldura diferenţială de dizolvare găsim

$$\Delta^d H_{diz} = \bar{H}_2 - H_2^0 = \Delta^i H_{diz} - \eta \frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial \eta}.$$

Căldura diferenţială de dizolvare pentru o soluţie infinit diluată se numeşte *prima căldură*, iar căldura diferenţială de dizolvare pentru dizolvarea într-o soluţie saturată se numeşte *ultima căldură de dizolvare*.

Ţinînd seamă de căldura de dizolvare se poate introduce noţiunea de amestec ideal. Dacă în procesul de amestecare se produce o variaţie

de entalpie neglijabilă, amestecul format se numeşte amestec cu comportare ideală. Cu acest caz ne întîlnim foarte des în cazul amestecării a două substanţe în stare gazoasă. De multe ori pînă la presiuni de sute de atmosfere căldura de amestecare este practic nulă. Acest fapt înseamnă că suma entalpiilor componenţilor puri la presiunea p şi temperatura T ne dă entalpia amestecului pentru aceeaşi temperatură şi presiune:

$$H = \sum n_i H_i^0 (p, T). \tag{3.102}$$

H_i^0 este entalpia unui mol de substanţă în stare pură pentru componentul i la presiunea p şi la temperatura T. S-a mai constatat că în stările în care entalpia amestecului este dată de ecuaţia (3.102) este valabilă şi regula lui Amagat, referitoare la proprietatea aditivă a volumului:

$$V = \sum n_i V_i^0 (p, T), \tag{3.103}$$

unde V_i^0 este volumul unui mol de substanţă i în stare pură la presiunea p şi temperatura T. După regula lui Amagat, factorul de compresibilitate a amestecului de gaze se compune în mod aditiv din factorii de compresibilitate a substanţelor pure. Pentru componentul i avem

$$V_i^0 = z_i^0 \frac{RT}{p}.$$

Pe baza ecuaţiei (3.103) pentru un mol de amestec avem

$$V = \sum N_i V_i^0.$$

Avînd în vedere relaţiile de mai sus găsim

$$\frac{pV}{RT} = z = \sum N_i z_i^0. \tag{3.104}$$

§ 3.19. FUGACITATEA

În paragraful 2.11 am atras atenţia asupra faptului că potenţialul termodinamic joacă un rol foarte important în studiul proceselor care au loc la presiune şi temperatură constantă. În legătură cu acest potenţial am introdus noţiunea de fugacitate pentru un component pur.

Fugacitatea are un rol important şi în cazul amestecurilor de gaze. Într-un amestec perfect de gaze, pentru fiecare component în parte, avem

$$(\mu_i)_{pf} = G_i^0 (1, T) + RT \ln p_i, \tag{3.105}$$

unde p_i este presiunea parţială a componentului i, G_i^0 este potenţialul termodinamic al unui mol de substanţă pură i, la presiunea de 1 atm şi temperatura T, substanţa avînd comportare perfectă. Dacă vrem ca în cazul unui amestec cu comportare reală μ_i să aibă tot forma (3.105),

în loc de presiune parţială folosim fugacitatea componentului respectiv, notat cu f_i. Deci potenţialul chimic al componentului i va fi de forma

$$\mu_i = G_i^0(1, T) + RT \ln f_i.$$

Deci ecuaţia de definiţie a fugacităţii componentului i este

$$\mu_i - (\mu_i)_{pf} = RT \ln \frac{f_i}{pN_i}.$$

Dacă se ia diferenţiala totală a ambelor părţi la temperatură constantă, găsim

$$RT\, d \ln \frac{f_i}{pN_i} = \left(\overline{V}_i - \frac{RT}{p}\right) dp.$$

În cazul cînd presiunea amestecului de gaze este mică, amestecul de gaze poate fi considerat în bună aproximaţie ca un amestec perfect de gaze. Deci la presiuni mici fugacitatea este egală cu presiunea parţială a componentului respectiv. Dacă se ia integrala ambelor părţi de la o presiune practic nulă pînă la presiunea p găsim

$$RT \ln \frac{f_i}{pN_i} = \int_0^p \left(\overline{V}_i - \frac{RT}{p}\right) dp,$$

de unde

$$RT \ln f_i = RT \ln pN_i + \int_0^p \left(\overline{V}_i - \frac{RT}{p}\right) dp. \qquad (3.106)$$

Din această ecuaţie se poate da f_i în funcţie de p, la compoziţie constantă. Să aplicăm formula (3.106) la un amestec ideal de gaze. Pentru un amestec ideal de gaze este valabilă regula lui Amagat. Avem deci $\overline{V}_i = V_i^0(p, T)$. În acest caz funcţia de sub semnul integrală este

$$RT \frac{\frac{p\, V_i^0(p,T)}{RT} - 1}{p} = RT \frac{z_i^0 - 1}{p}.$$

Dar pe baza ecuaţiei (3.18) pentru substanţa i pură avem

$$\ln f_i^0 = \ln p + \int_0^p \frac{z_i^0 - 1}{p} dp.$$

Avînd în vedere aceste relaţii, din ecuaţia (3.106) găsim (3.107)

$$f_i = f_i^0 N_i.$$

Relaţia de sub (3.107) exprimă *legea fugacităţii*. Legea fugacităţii poate fi formulată în felul următor : fugacitatea unui component al amestecului este egală cu fugacitatea componentului la o presiunea egală cu presiunea totală, înmulţită cu fracţia molară a acestui component în amestec. Sublini-

niem faptul că legea fugacității este valabilă cînd este valabilă legea aditivității volumelor. S-a constatat că domeniul de aplicabilitate a legii fugacității este cu atît mai mare, cu cît factorii de compresibilitate a gazelor pure sînt mai aproape unul de altul.

§ 3.20. ACTIVITATEA

Pentru amestecuri în stare de agregare solidă și lichidă e mai bine dacă în loc de fugacitate se introduce *activitatea*.

Pentru componenți a căror stare de agregare în stare pură (la presiunea și temperatura dată) este aceeași ca și a amestecului, activitatea se definește prin

$$\mu_i = G_i\ (p,\ T) + RT \ln\ a_i, \tag{3.108}$$

unde G_i^0 este potențialul termodinamic al componentului pur la presiunea p și temperatura T. Dacă în corp nu este prezent numai componentul i, după cum se vede din ecuația de definiție, avem $a_i = 1$. Dar putem afirma același lucru despre N_i. Se mai presupune valabilitatea relației

$$\lim_{N_i \to 1} \frac{a_i}{N_i} = 1$$

cu observația că pentru N_i apropiat de 1, a_i poate fi înlocuit în bună aproximație cu N_i.

Să introducem noțiunea de coeficient de activitate. Ecuația de definiție a coeficientului de activitate este

$$\gamma_N = \frac{a_i}{N_i}.$$

Coeficientul de activitate de mai sus se numește coeficient de activitate referitor la fracția molară.

Pentru componenții a căror stare de agregare în starea pură este diferită de cea a amestecului, definiția activității este mai grea. Să ne mărginim numai la amestecurile cu doi componenți, și să presupunem că starea de agregare a componentului 2 este diferită de starea de agregare a amestecului. Pe baza observației de mai sus pentru N_1 foarte apropiat de unu, avem

$$\mu_1 = G_1^0\,(p,\ T) + RT \ln N_1. \tag{3.109}$$

Folosind ecuația Gibbs-Duhem

$$N_1\, d\mu_1 + N_2\, d\mu_2 = 0$$

și expresia (3.109) găsim

$$RT\, dN_1 + N_2\, d\mu_2 = 0,$$

de unde, avînd în vedere că $dN_1 = -dN_2$, obţinem

$$d\mu_2 = \frac{RT}{N_2} dN_2.$$

Din ecuaţia găsită prin integrare rezultă

$$\mu_2 = C_2(p, T) + RT \ln N_2. \tag{3.110}$$

Deoarece starea în care $N_2 = 1$, în cazul cînd substanţa 2 şi amestecul au stări de agregare diferite, nu poate fi atinsă, funcţiei $C_2(p, T)$ nu-i poate fi dată o semnificaţie fizică, ca în cazul expresiei lui μ_1. Dar putem afirma că funcţia $C_2(p, T)$ este o funcţie bine determinată şi are semnificaţia de potenţial temodinamic.
Conform ecuaţiei (3.110) activitatea pentru componentul 2 se defineşte prin relaţia

$$\mu_2 = C_2(p, T) + RT \ln a_2, \tag{3.111}$$

cu observaţia că pentru N_2 foarte mici a_2 este practic egal cu N_2.

§ 3.21. COEFICIENŢI DE ACTIVITATE RAŢIONALI (REFERITORI LA MOLARITATE ŞI CONCENTRAŢIE)

Pentru a da compoziţia amestecului sau a soluţiei în practică se dau :
1) fracţiile molare ale componenţilor,
2) concentraţia de volum, notată cu c, adică numărul de moli ai componentului respectiv, într-un litru de soluţie,
3) molaritatea notată cu m, adică numărul de moli ai componentului respectiv, în 1 000 g de solvent.

Se pot da relaţii între fracţia molară, concentraţie şi molaritate. Pentru o soluţie cu doi componenţi avem

$$N_2 = \frac{m}{\frac{1\,000}{M_1} + m}, \tag{3.112}$$

deoarece în 1 000 g solvent ($1\,000/M_1$ moli solvent) sînt dizolvaţi m moli de substanţă. Din ecuaţia (3.112) pentru m găsim

$$m = \frac{1\,000}{M_1} \frac{N_2}{1 - N_2}.$$

Se vede că pentru soluţii diluate, cînd $N_2 \ll 1$, avem

$$m = \frac{1\,000}{M_1} N_2.$$

Să dăm expresia concentraţiei de volum. Fie d în g/cm³ densitatea amestecului la presiune şi temperatură date. Masa unui litru de amestec va fi

1 000 d. Într-un litru de soluţie sînt 1 000 $d - cM_2$ grame de solvent. Deci avem

$$N_2 = \frac{c}{\frac{1\,000\,d - M_2 c}{M_1} + c} = \frac{M_1 c}{1\,000\,d + (M_1 - M_2)c},$$

de unde

$$c = \frac{1\,000\,d}{M_1(1 - N_2) + M_2 N_2} N_2.$$

Dacă soluţia este diluată avem

$$c = \frac{1\,000\,d}{M_1} N_2.$$

Acest mod de a exprima concentraţia are neajunsul că concentraţia depinde de presiune şi de temperatură, deci şi de parametri care nu se referă la compoziţie. De aceea, în practică se folosesc mai mult fracţiile molare şi molaritatea. Legătura între molaritate şi concentraţie este dată de ecuaţia

$$c = \frac{1\,000\,d}{1\,000 + M_2 m} m.$$

Coeficienţii de activitate se definesc prin relaţiile

$$\gamma_N = \frac{a}{N}, \quad \gamma_m = \frac{a}{m}, \quad \gamma_c = \frac{a}{c}.$$

Să definim aceste mărimi în aşa fel încît pentru soluţii foarte diluate aceşti coeficienţi să aibă valoarea unu. Să notăm fracţia molară, molaritatea şi concentraţia substanţei dizolvate pentru o soluţie foarte diluată respectiv cu N_2^*, m^*, c_2^*. Pentru diferenţa de potenţial chimic a componentului 2 avem

$$\mu_2 - \mu_2^* = RT \ln \frac{a_2}{a_2^*}.$$

Dar pentru a_2/a_2^* avem

$$\frac{a_2}{a_2^*} = \frac{\gamma_N N_2}{N_2^*} = \frac{\gamma_m m}{m^*} = \frac{\gamma_c c}{c^*}.$$

Din aceste relaţii găsim de exemplu

$$\frac{\gamma_N}{\gamma_m} = \frac{N_2^*}{m^*} \frac{m}{N_2}.$$

Dar $N_2^*/m^* = M_1/1\,000$ şi $\frac{m}{N_2} = \frac{1\,000}{M_1} + m$, deci

$$\gamma_N = \gamma_m\left(1 + \frac{mM_1}{1\,000}\right).$$

În mod cu totul asemănător găsim

$$\gamma_N = \gamma_c \frac{d + 0{,}001\, c_2\,(M_1 - M_2)}{d^0} \text{ şi } \gamma_m = \gamma_c \frac{d - 0{,}001\, c_2\, M_2}{d^0},$$

unde d^0 este densitatea solventului.

§ 3.22. DEPENDENŢA ACTIVITĂŢII ŞI A COEFICIENTULUI DE ACTIVITATE DE PRESIUNE ŞI DE TEMPERATURĂ

În paragraful 3.20 am arătat, că, pentru solvent, activitatea se defineşte prin ecuaţia

$$\mu_1 = G_1^0(p,\ T) + RT \ln a_1 = G_1^0(p, T) + RT \ln \gamma_N + RT \ln N_1. \quad (3.113)$$

Dacă luăm derivata parţială a lui $\frac{\mu_1}{T}$ în raport cu p găsim

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial p}\right)_{T, N_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{1N}}{\partial p}\right)_{T, N_2} = \frac{\bar{V}_1 - V_1^0}{RT}.$$

Dacă luăm derivata parţială a lui $\frac{\mu_1}{T}$ în raport cu T, găsim

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_{p, N_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{1N}}{\partial T}\right)_{p, N_2} = \frac{H_1^0 - \bar{H}_1}{RT^2}.$$

V_1^0, H_1^0 sînt volumul şi entalpia componentului 1 pur la presiune p şi temperatură T.

Pentru cazul cînd componenţii sînt în aceeaşi stare de agregare şi ei se amestecă în orice proporţii, avem relaţii asemănătoare celor de mai sus şi pentru componentul 2.

Pentru cazul cînd componentul de dizolvat nu are aceeaşi stare de agregare ca şi amestecul, după cum am arătat, au loc relaţiile

$$\frac{\mu_2 - \mu_2^*}{T} = R \ln \frac{N_2}{N_2^*} + R \ln \gamma_N = R \ln \frac{m}{m^*} + R \ln \gamma_m. \quad (3.114)$$

μ_2^* este potenţialul chimic al componentului 2 pentru o soluţie foarte diluată. Din ecuaţiile (3.114) avînd în vedere că N_2/N_2^* şi m/m^* nu depind de temperatură, rezultă

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{2N}}{\partial T}\right)_{p,\,N2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{2m}}{\partial T}\right)_{p,\,N2} = \frac{H_2^* - \overline{H}_2}{RT^2}, \tag{3.115}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{2N}}{\partial p}\right)_{T,\,N2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{2m}}{\partial p}\right)_{T,\,N2} = \frac{\overline{V}_2 - V_2^*}{RT}. \tag{3.116}$$

H_2^* şi V_2^* sînt entalpia parţială, respectiv volumul parţial, pentru componentul 2 în soluţie cu diluţie infinită.

Pentru a determina coeficienţii de activitate în funcţie de presiune, de temperatură şi de compoziţie trebuie să ne folosim de metode experimentale. Aceste metode vor fi tratate în capitolul VI.

BIBLIOGRAFIE

1. J. P. JOULE, Phil. Mag., **26**, 309 (1845).
2. J. P. JOULE şi W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. (London), **143**, 357 (1853).
3. J. C. MAXWELL, *Theory of Heat*. London, 1871.
4. H. HELMHOLTZ, Wiss. Abhandl., Vol. I, p. 840, Vol. II, p. 971 şi p. 987, Vol. III, p. 201, Leipzig, 1876.
5. P. DUHEM, J. de Math. (4), **2**, 262 (1894).
6. G. N. LEWIS, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., **37**, 49 (1901).
7. E. BUCKINGHAM, Phil, Mag., **6**, 518 (1903).
8. G. N. LEWIS, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., **43**, 259 (1907).
9. Le CHATELIER, C. R. Acad. Sci., Paris, **99**, 786 (1884).
10. F. BRAUN, Zs. f. phys. Chem., **77**, 227 (1911).
11. M. PLANCK, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*. Leipzig, 1913.
12. F. MICHAUD, Ann. d. Phys. (9), **16**, 134 (1921).
13. C. BENEDICKS, Zs. f. phys. Chem., **100**, 42 (1922).
14. LOTKA, Proc. Amer. Acad., **57**, 21 (1922).
15. G. N. LEWIS-M. RANDALL, *Thermodinamics of the Free Energy of Chemical Substances*. New York, 1923.
16. G. N. LEWIS, Proc. Nat. Acad. Amer., **11**, 179 şi 400 (1925).
17. M. A. LEONTOVICI, Zs. f. Phys., **33**, 470 (1925).
18. LEWIS-RANDALL: *Thermodynamik*. Wien, 1927.
19. H. A. LORENTZ: *Theorie der Strahlung*. Leipzig, 1927.
20. A. COLSON, Journ., chim. phys., **24**, 346 (1927).
21. W. F. GIAUQUE, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 1864 (1927).
22. J. A. BEATTIE-O. C. BRIDEMAN, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1665 (1927).
23. W. SCHOTTKY-H. ULICH-C. WAGNER. *Thermodynamik*. Berlin, 1929.
24. J. PALACIOS, An. Soc. Espan. de Fizica y Quim., **28**, 223 (1930).
25. W. E. DEMING-L. E. SHUPE, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1382 (1930).
26. ABRAHAM-R. BECKER, *Theorie der Elektrizität*. Vol. II., Berlin, 1930, p. 221–231.
27. G. TUNELL, J. phys. Chem., **35**, 2885 (1931).
28. T. F. YOUNG, O. G. VOGEL, Journ. Amer. Chem. Soc., **54**, *8*, 3025 (1932).
29. G. BRUHAT, *Cours de thermodinamique*, Paris, 1933, p. 303–337.
30. R. ETIENNE, C. R., Acad. Sci., Paris, **197**, 1117 (1933).
31. M. PLANCK, Ann. d. Phys., **19**, 759 (1934).
32. E. C. STONER, Phil. Mag. (7), **19**, 565 (1935).
33. M. PLANCK, Physica, **2**, 1029 (1935).
34. P. RENAULD-E. BAUMGARDT, C. R., Acad. Sci., Paris, **201**, 1129 (1935).

35. R. H. NEWTON, Ind. Eng. Chem., **27**, 302 (1935).
36. T. EHRENFEST-AFANASSJEWA - G. L.-HAAS-LORENTZ, Physica, **2**, 745 (1935).
37. E. A. GUGGENHEIM, Proc. Roy. Soc. London (A), **155**, 70 (1936).
38. W. A. ROTH, Zs. f. Unterr., **50**, 151 (1937).
39. E. C. STONER, Phil. Mag. (7), **23**, 833 (1937).
40. В. П. МАРКОВ, Ж. Физ. Химии, **15**, 410, (1941).
41. F. D. ROSSINI, *Chemical Thermodynamics*. New York, London, 1950.
42. Л. ЛАНДАУ, Е. ЛИФШИЦ. *Статистическая физика*. Москва-Ленинград, 1951.
43. М. А. ЛЕОНТОВИЧ, *Введение в термодинамику*. Москва-Ленинград, 1952.
44. А. Г. САМОЙЛОВИЧ, *Термодинамика и статистическая физика*. Москва, 1953.
45. М. Х. КАРАПЕТИАНЦ, *Химическая термодинамика*. Москва-Ленинград, 1953.
46. А. М. РОЗЕН, Ж. Физ. Химии, **2**, 178 (1953).
47. Д. С. ТИКЛИС, ДАН СССР, **91**, *4*, 889 (1953).

CAPITOLUL IV

APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ŞI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA REACŢIILE CHIMICE

§ 4.1. REACŢII DE GAZE

În paragraful 2.11 am arătat că, în cazul cînd între un corp şi mediul înconjurător are loc un schimb de mişcare mecanică şi termică, condiţia de echilibru la presiune şi temperatură constantă este ca potenţialul termodinamic să aibă o valoare minimă. Să examinăm reacţiile de echilibru. O ecuaţie de reacţie, în cazul reacţiilor de echilibru, poate fi scrisă sub forma

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k \rightleftarrows \nu_{k+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_r A_r.$$

În cazul reacţiilor de echilibru, reacţia decurge atît într-un sens cît şi în sensul contrar şi, într-un interval finit de timp, se stabileşte întotdeauna o stare de echilibru. În această stare sînt prezenţi toţi componenţii A_1, $A_2, \cdots, A_r$ şi concentraţia acestor componenţi nu variază în timp.

Fie n_i numerele de moli ai componenţilor într-o stare bine determinată a corpului. Să presupunem că starea dată nu este o stare de echilibru. În acest caz în sistem va avea loc un proces chimic care duce spre o stare de echilibru. În decursul acestui proces, potenţialul termodinamic al amestecului scade. Avînd în vedere că potenţialul termodinamic al corpului este funcţie de p, T, n_i, pentru p şi T constanţi avem

$$dG = \sum \mu_i \, dn_i .$$

Variaţia numerelor de moli se datoreşte faptului că în sistem are loc o reacţie chimică. Din acest motiv avem

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \cdots = -\frac{dn_k}{\nu_k} = \frac{dn_{k+1}}{\nu_{k+1}} = \cdots = \frac{dn_r}{\nu_r} = dn. \qquad (4.1)$$

dn reprezintă numărul reacţiilor ce au avut loc. Dacă $dn = 1$, spunem că a avut loc o reacţie, dacă $dn = 2$ spunem că au avut loc două re-

acții etc. Pe baza relațiilor (4.1), pentru variația potențialului termodinamic avem

$$dG = \left(\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \mu_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i \right) dn.$$

dG are o valoare negativă, iar dn este pozitiv, dacă reacția are loc în sensul indicat prin săgeata superioară. Avem

$$A = -\frac{dG}{dn} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \mu_i, \tag{4.2}$$

unde A se numește *afinitatea reacției chimice*. A are valoare pozitivă dacă reacția are loc în sensul indicat prin săgeata superioară. Dacă reacția are loc în sensul indicat de săgeata inferioară, A are o valoare negativă. Se vede deci că din valoarea afinității se pot trage concluzii referitor la direcția în care decurge procesul chimic.

Pentru potențialul chimic al componenților amestecului de gaze avem

$$\mu_i = G_i^0 (1,T) + RT \ln f_i .$$

Dacă se introduc aceste funcții în expresia afinității, găsim

$$A = RT \left[\frac{\sum_{i=1}^{k} \nu_i G_i^0 (1,\ T) - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i G_i^0}{RT} - \ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} f_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} f_i^{\nu_i}} \right]. \tag{4.3}$$

Dacă fugacitățile pentru starea de echilibru se notează cu $\bar{f}_i$ și se ia în considerare că în starea de echilibru $A = 0$, găsim

$$\ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} \bar{f}_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} \bar{f}_i^{\nu_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{k} \nu_i G_i^0 (1,\ T) - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i G_i^0 (1,T)}{RT}. \tag{4.4}$$

Partea a doua a ecuației conține numai variabila T. Deci putem afirma că *pentru o temperatură constantă expresia*

$$K_f = \frac{\prod_{i=k+1}^{r} \bar{f}_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} \bar{f}_i^{\nu_i}}$$

are o valoare constantă. Valoarea lui K_f, numită constanta de echilibru, nu depinde de numărul de moli ai substanțelor inițiale.

Legea formulată este expresia cea mai generală a *legii acțiunii maselor* pentru reacții în stare gazoasă. Avînd în vedere ecuația (4.4) și ecuația de definiție a lui K_f, găsim pentru afinitate

$$A = RT\left[\ln K_f - \ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} f_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} f_i^{\nu_i}}\right]. \tag{4.5}$$

Expresia $RT \ln K_f$ se numește *afinitate normală* și se notează cu A^0. Pentru afinitatea normală avem, pe baza ecuației (4.4),

$$A^0 = RT \ln K_f = \sum_{i=1}^{k} \nu_i G_i^0 (1, T) - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i G_i^0 (1, T). \tag{4.3'}$$

§ 4.2. DEPENDENȚA CONSTANTEI DE ECHILIBRU DE PRESIUNE ȘI DE TEMPERATURĂ

Din ecuația (4.4) se vede că K_f nu depinde de presiune, deci

$$\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial p}\right)_T = 0. \tag{4.6}$$

Dacă împărțim ambele părți ale ecuației (4.4) cu T și luăm derivata ambelor părți ale ecuației găsite în raport cu temperatura, ajungem la

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i H_i^0 (1, T) - \sum_{i=1}^{k} \nu_i H_i^0 (1, T)}{RT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \tag{4.7}$$

ΔH^0 este variația de entalpie corespunzătoare afinității normale. Pe ΔH^0 îl vom numi *variația normală de entalpie*.

Ecuațiile (4.7) și (4.6) sînt respectiv prima și a doua ecuație a lui van't Hoff. Ecuația (4.7) face posibil să se tragă concluzii asupra variației lui K_f cu temperatura. Vom demonstra următoarea teoremă:

Dacă cunoaștem valoarea constantei de echilibru pentru o temperatură T_0, variația de entalpie normală pentru o temperatură bine determinată (care poate fi tocmai T_0), și dacă se cunosc funcțiile $C_p(1,T)$ pentru fiecare component în intervalul de temperatură (T_0, T), atunci pe baza ecuației (4.7) putem da dependența lui K_f de temperatură în intervalul (T_0, T).

Pentru a demonstra această teoremă ne vom folosi mai întîi de legea lui Kirchhoff. Legea lui Kirchhoff poate fi formulată în felul următor: *dacă se cunoaște valoarea lui ΔH^0 pentru temperatura T_0 și dacă se cunosc funcțiile C_p $(1,T)$ pentru fiecare component în intervalul de temperatură (T_0, T), atunci se poate da ΔH^0 în funcție de temperatură în intervalul (T_0, T).*

Pentru a demonstra aceasta să derivăm expresia lui ΔH^0 în raport cu temperatura. Avînd în vedere relația (1.29) găsim

$$\frac{d(\Delta H^0)}{dT} = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (C_p)_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i (C_p)_i = \Delta \sum \nu C_p.$$

Din această ecuație, prin integrare de la temperatura T_0 la temperatura T, găsim

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta \sum \nu C_p \, dT. \qquad (4.8)$$

Cu aceasta legea lui Kirchhoff este demonstrată.

În practică căldurile molare se iau în funcție de temperatură în forma dată de (1.40). Să introducem notația

$$\Delta x = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i x_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i x_i,$$

unde x poate fi înlocuit cu a, b, c, c'. În acest caz, pe baza ecuației (4.8), avem

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_0(T_0) + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T},$$

unde

$$\Delta H_0(T_0) = \Delta H^0(T_0) - \Delta a \, T_0 - \frac{\Delta b}{2} T_0^2 - \frac{\Delta c}{3} T_0^3 + \frac{\Delta c'}{T_0}.$$

Să introducem expresia lui $H^0(T)$ în ecuația (4.7). Găsim

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H_0(T_0)}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R} T - \frac{\Delta c'}{RT^3}.$$

Din această ecuație, prin integrare, găsim

$$\ln K_f = -\frac{\Delta H_0(T_0)}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2RT^2} + I', \qquad (4.9)$$

sau (introducînd în loc de logaritmi naturali logaritmi cu baza 10):

$$\log K_f = -\frac{\Delta H_0}{4{,}575\ T} + \frac{\Delta a}{1{,}987} \log T + \frac{\Delta b}{9{,}15} T + \frac{\Delta c}{27{,}45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9{,}15} T^{-2} + I'', \qquad (4.10)$$

I' și I'' fiind constante de integrare ($I'' = 0{,}4344 I'$).

Aceste constante pot fi date dacă se cunoaște constanta de echilibru pentru o temperatură dată. Cu aceasta teorema este demonstrată.

Pentru afinitatea normală avem

$$A^0 = RT \ln K_f = -\Delta H_0(T_0) + \Delta a T \ln T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{6} T^3 + \frac{\Delta c'}{2T} + IT, \qquad (4.11)$$

unde $I = 4{,}575\ I'' - 1{,}987\ I'$.

§ 4.3. CALCULAREA CONSTANTEI DE ECHILIBRU A UNEI REACŢII DIN CONSTANTELE DE ECHILIBRU ALE ALTOR REACŢII

Avînd în vedere că afinitatea normală este dată de ecuația (4.3′) se poate formula următoarea regulă : dacă cunoaștem afinitățile normale pentru cîteva reacții (pentru o temperatură dată) pe baza acestor date se pot da afinitățile normale ale acelor reacții, a căror ecuație poate fi dată prin multiplicare cu o constantă, prin scăderea sau adunarea ecuațiilor de reacție pentru care afinitatea normală este cunoscută.

O consecință foarte importantă a acestei reguli este următoarea : se poate da afinitatea normală a unei reacții pentru o temperatură, dacă pentru această temperatură se cunosc afinitățile normale ale reacțiilor de compunere a compușilor chimici care figurează în ecuația de reacție. Se iau reacțiile de compunere din elemente pe care le luăm în starea de agregare în care la temperatura T și presiunea de 1 atm sînt stabile. De exemplu, pentru $t = 25°C$ oxigenul se ia în starea gazoasă, carbonul în stare solidă de grafit etc.

Să aplicăm regula de mai sus pentru reacția

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$

Reacțiile de compunere a combinațiilor care figurează în ecuația de reacție sînt

$$C\ (\text{grafit}) + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO \qquad (I)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows H_2O \qquad (II)$$

$$C\ (\text{grafit}) + O_2 \rightleftarrows CO_2 \qquad (III)$$

Dacă din ecuația a treia se scad primele două găsim ecuația reacției studiate. Pentru afinitatea normală avem deci

$$A^0 = A^0_{III} - A^0_I - A^0_{II}.$$

Pentru constantele de echilibru avem relația

$$K_f = \frac{(K_f)_{CO_2}}{(K_f)_{CO}\,(K_f)_{H_2O}}.$$

În general, avem deci pentru reacția

$$\nu_1 A_1 + \ldots + \nu_k A_k \rightleftarrows \nu_{k+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_r A_r,$$

$$A^0 = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i A_i^0 - \sum_{i=1}^{k} \nu_i A_i^0$$

şi

$$K_f = \frac{\prod_{i=k+1}^{r} (K_f)_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} (K_f)_i^{\nu_i}}.$$

Pentru elemente, A_i^0 se ia egal cu zero şi K_f se ia egal cu unitatea.

Rezultatele de mai sus se folosesc la întocmirea tabelelor termodinamice. În aceste tabele se dau afinitatea normală, sau variaţia normală a potenţialului termodinamic ($A^0 = -\Delta G^0$), pentru reacţiile de formare a compuşilor chimici. Pentru elemente, în tabelă figurează valoarea zero, pentru starea de agregare sau modificaţia care este stabilă la 1 atm şi pentru starea de agregare sau modificaţia care este stabilă la 1 atm şi temperatura dată. Aceste tabele se întocmesc de obicei pentru $t = 25°C$. Să dăm cîteva date:

Substanţa	ΔG^0_{298} (kcal/mol)	Substanţa	ΔG^0_{298} (kcal/mol)
C (grafit)	0	$CO_2(g)$	−94,26
C (diamant)	0,686	$CO(g)$	−32,81
$H_2(g)$	0	$NH_3(g)$	− 3,94
$H(g)$	48,35	$H_2O(g)$	− 8,025
$N_2(g)$	0	$CH_3OH(g)$	−39,06
$O_2(g)$	0	$CH_4(g)$	−12,108

Pentru reacţia $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ avem deci

$$A^0 = -94{,}260 + 32{,}810 + 8{,}025 = -53{,}425 \text{ kcal}.$$

§ 4.4. EFECTUL TERMIC AL REACŢIEI

Energia primită de mediul înconjurător, în cazul cînd în decursul reacţiei temperatura rămîne constantă, se numeşte *efect termic al reacţiei*. În practică se lucrează de obicei la volum constant sau mai ales la presiune constantă. Pe baza celor stabilite în paragraful 4.1 avem

$$dG = -S\,dT + V\,dp - A\,dn. \tag{4.12}$$

Din această ecuaţie se vede că G — poate fi dat în funcţie de T, p şi n.

Avem relaţiile

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = -A. \tag{4.13}$$

Ecuaţia (4.12) mai poate fi scrisă în forma

$$T\,dS = d(G + TS) - V\,dp + A\,dn =$$
$$= dH - V\,dp + A\,dn = dU + pdV + A\,dn. \tag{4.14}$$

dS poate fi dat ca sumă a două variații de entropii. O variație de entropie provine din faptul că, din cauza reacției chimice, variază compoziția amestecului, iar cealaltă variație de entropie provine din faptul că între corp și mediul înconjurător are loc un efect termic. Să notăm cele două variații de entropie cu dS_2, respectiv dS_1. Avem deci:

a) Pentru *presiune constantă*

$$-T\,dS_1 = -dH = dQ_p, \qquad -T\,dS_2 = A\,dn. \tag{4.15}$$

Deci efectul termic al reacției este egal cu variația de entalpie a corpului, luată cu semn contrar.

b) Pentru *volum constant* avem

$$-T\,dS_1 = -dU = dQ_V, \qquad -T\,dS_2 = A\,dn. \tag{4.16}$$

Deci efectul termic al reacției pentru volum constant este egal cu variația energiei interne, luată cu semn contrar.

Să ne ocupăm de cazul cînd presiunea este constantă. În acest caz

$$dH = \sum_{i=1}^{r} \overline{H}_i\,dn_i = \left[\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \overline{H}_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i \overline{H}_i\right] dn, \tag{4.17}$$

unde $\overline{H}_i$ sînt mărimile parțiale ale entalpiei. Valoarea

$$\overline{Q}_p = -\frac{dH}{dn} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \overline{H}_i - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \overline{H}_i, \tag{4.18}$$

se numește *efect termic diferențial* al reacției.

Din ecuația (4.18) se vede că $\overline{Q}_p$ depinde în general de compoziția amestecului. În cazul cînd amestecul de gaze este ideal, $\overline{Q}_p$ nu depinde de compoziția amestecului, deoarece

$$H = \sum_{i=1}^{r} n_i H_i^0\,(p,\ T), \quad \text{deci} \quad \overline{H}_i = H_i^0\,(p,\ T).$$

H_i^0 este entalpia componentului i în stare pură pentru o cantitate de 1 mol, la presiunea p și temperatura T.

Dacă în formulele de mai sus p se înlocuiește cu V, iar H cu U, găsim relații care sînt valabile pentru procese care decurg la volum constant.

§ 4.5. LEGEA LUI HESS. LEGEA LUI KIRCHHOFF

Energia internă și entalpia sînt parametri de stare. Din acest fapt rezultă că variațiile de entalpie și de energie internă, pentru procese chimice, depind numai de starea inițială și finală și sînt independente de drumul procesului. Faptul că efectul termic al reacției nu depinde de drumul urmat a fost stabilit pe cale experimentală de către G. G. Hess în anul 1840.

Legea lui Hess se poate enunţa astfel : *efectul termic al unui proces nu depinde de drumul parcurs, adică de stadiile intermediare, ci este determinat de starea iniţială şi finală a sistemului*, cu condiţiile ca 1) între corp şi mediul înconjurător pe lîngă efectul termic să poată avea loc numai efect mecanic ; 2) în timpul procesului p sau V să fie constanţi.

Să dăm cîteva aplicaţii ale legii lui Hess.

1) Să dăm relaţia între efectul termic la presiune constantă şi efectul termic la volum constant. Presupunînd că presiunea este constantă, din ecuaţia $H = U + pV$ găsim

$$\Delta H = \Delta U + p\,\Delta V,$$

deci

$$Q_p = Q_V - p\ \Delta V,$$

unde ΔV este variaţia de volum care are loc în decursul unei reacţii.

2) În paragraful 4.4 am stabilit că pentru *amestecuri ideale*

$$\overline{Q}_p = \sum_{i=1}^{k} \nu_i H_i^0 (p, T) - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i H_i^0 (p, T).$$

Pe baza acestei relaţii putem stabili următoarea regulă : dacă cunoaştem efectul termic pentru cîteva reacţii, se pot da efectele termice ale acelor reacţii a căror ecuaţie se obţine prin multiplicare cu o constantă, scădere sau adunare a ecuaţiilor de reacţie cu efect termic cunoscut. În legătură cu această regulă să facem două observaţii : 1) regula se aplică la amestecuri de reacţie ideale ; 2) toate datele cunoscute se referă la aceeaşi presiune şi la aceeaşi temperatură. Această regulă are importanţă foarte mare, deoarece ne dă posibilitatea de a da efecte termice greu măsurabile folosind date uşor măsurabile.

Exemple :

a) Cunoaştem efectele termice, sau variaţiile de entalpie ($\overline{Q}_p = -\Delta H$) pentru reacţiile

$$C\,(g) + O_2 \rightleftarrows CO_2, \tag{I}$$

$$H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftarrows H_2O\,(l), \tag{II}$$

$$C_2H_2 + 2\,\frac{1}{2}\,O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2 + H_2O\,(l). \tag{III}$$

Dacă înmulţim prima ecuaţie cu 2 şi apoi adunăm cu ecuaţia a doua şi apoi din ecuaţia astfel obţinută se scade ecuaţia a treia obţinem

$$2\,C\,(g) + H_2 \rightleftarrows C_2H_2.$$

Aceasta este ecuaţia de formare a acetilenei. Pentru variaţia de entalpie a acestei reacţii avem

$$\Delta H = 2\,\Delta H_{\mathrm{I}} + \Delta H_{\mathrm{II}} - \Delta H_{\mathrm{III}}.$$

Variațiile de entalpie ΔH_{I}, ΔH_{II}, ΔH_{III} sînt ușor măsurabile. Variația de entalpie a reacției de formare a acetilenei poate fi stabilită numai în acest fel.

b) Din regula formulată mai sus rezultă că se poate da efectul termic (variația de entalpie) al unei reacții pentru o temperatură și o presiune date, dacă pentru valorile respective p și T se cunosc variațiile de entalpie ale reacțiilor de formare a compușilor chimici $(\Delta H)'_i$, care figurează în ecuația de reacție. Deci,

$$\Delta H = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (\Delta H)'_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i (\Delta H)'_i. \tag{4.19}$$

Acest fapt s-a folosit la alcătuirea tabelelor termodinamice standard de entalpie. Aceste tabele sînt de obicei alcătuite pentru $p = 1$ atm și $t = 25°C$. Pentru compuși se dau variațiile de entalpie ale reacțiilor de formare. Pentru elemente, entalpia standard se ia zero pentru starea de agregare și modificația stabilă la 1 atm și 25°C. Aceste tabele mai conțin efectul termic de sublimare, pentru corpuri solide, și efectul termic de vaporizare pentru substanțele care la 25°C pot exista și în stare lichidă. Pe baza acestui tabel se poate da efectul termic pentru oricare reacție de gaze, pentru 1 atm și 25°C. Să dăm cîteva date de variație a entalpiei standard, notate cu ΔH^0_{298}:

Substanța	ΔH^0_{298} (kcal/mol)	Substanța	ΔH^0_{298} (kcal/mol)
C (grafit)	0	$CO_2(g)$	−94,052
C (diamant)	0,453	$CO(g)$	−26,416
$H_2(g)$	0	$NH_3(g)$	− 2,30
$N_2(g)$	0	$H_2O(g)$	−57,798
$O_2(g)$	0	$H_2O(l)$	−68,317
S (rombic)	0	$CH_3OH(g)$	−48,49
$S_2(g)$	29,2	$CH_4(g)$	−17,889
$O_3(g)$	34,5	$CH_3OH(l)$	−57,0
$H(g)$	51,8		

Pentru reacția $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$, pe baza tabelei, avem

$$\Delta H = 17{,}889 + 57{,}798 - 26{,}416 = -49{,}271 \text{ kcal},$$

deci efectul termic al reacției pentru 1 atm și 25°C este

$$Q_p = 49{,}271 \text{ kcal}.$$

c) Moleculele substanțelor care figurează în ecuația de reacție pot fi compuse și din atomi. În acest caz formula (4.19) poate fi aplicată cu observația că efectele termice se referă la formarea substanței din atomi liberi. Folosind această observație se pot determina energii de legătură.

Folosim de exemplu ecuaţiile

$$C\,(\text{grafit}) + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 \qquad \Delta H^0_{298}\ (\text{reacţie}) = -18{,}453$$

$$C(g) \rightleftarrows C(\text{grafit}) \qquad \Delta H^0_{298}\ (\text{reacţie}) = -124{,}653$$

$$H_2(g) \rightleftarrows 2H(g) \qquad \Delta H^0_{298}\ (\text{reacţie}) = 103{,}6.$$

Dacă din suma primei şi celei de-a doua ecuaţii se scade ecuaţia a treia înmulţită cu 2, găsim ecuaţia

$$C\,(g) + 4H\,(g) \rightleftarrows CH_4(g).$$

Pentru variaţia de entalpie a acestei reacţii avem

$$\Delta H = -17{,}547 - 124{,}653 - 2 \times 103{,}6 = -349{,}4 \text{ kcal}.$$

Pentru o legătură C—H găsim energia de 349,4 : 4 = 87,35 kcal.

În felul acesta s-a stabilit energia de legătură între doi atomi. Pe baza măsurătorilor s-a putut constata că, în cazul cînd în moleculă se realizează legături covalente, aceste mărimi păstrează o valoare aproape constantă. Să dăm media aritmetică a energiilor de legătură determinate pentru:

C—H	87,3 kcal	C—Cl	102,7 kcal
$C-C_{\text{alifatic}}$	58,6 kcal	C—F	107,0 kcal
C=C	100 kcal	O—H	110,2 kcal
C≡C	123 kcal	N—H	83,7 kcal

Trebuie să precizăm că datele de mai sus se referă la energia necesară ruperii legăturii respective, presupunînd că toţi ceilalţi atomi ai moleculei se despart simultan unul de altul.

Legea lui Kirchhoff. În paragraful 4.2 am formulat legea lui Kirchhoff pentru un caz special. Să dăm formularea generală a legii. Folosind relaţia (4.18), prin derivare în raport cu T găsim

$$\frac{d\overline{Q}_p}{dT} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i (\overline{C}_p)_i - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (\overline{C}_p)_i = \Delta \sum \nu \overline{C}_p. \tag{4.20}$$

Pentru amestecuri ideale avem $(\overline{C}_p)_i = C^0_p\ (p,\ T)$. Din ecuaţia (4.20), prin integrare între limitele T_1 şi T găsim

$$\overline{Q}_p(p,\ T,\ n_i) = \overline{Q}_p(p,\ T_1,\ n_i) + \int_{T_1}^{T} \Delta \sum \nu \overline{C}_p\, dT.$$

Deci, se poate da $\overline{Q}_p$ în funcţie de temperatură, dacă se cunoaşte $\overline{Q}_p$ pentru o temperatură T_1 şi dacă se cunosc capacităţile calorice parţiale în funcţie de temperatură.

§ 4.6. STUDIUL ECHILIBRULUI LA PRESIUNE MICĂ

La presiuni mici fugacitatea este egală în foarte bună aproximație cu presiunea parțială. Deci în loc de expresia constantei de echilibru exprimată prin fugacități putem folosi constanta de echilibru exprimată prin presiuni parțiale:

$$K_p = \frac{\prod_{i=k+1}^{r} p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} p_i^{\nu_i}}. \tag{4.21}$$

Ecuația întîia a lui van't Hoff este

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

K_p nu depinde de presiune.

Avînd în vedere că la presiuni mici amestecul de gaze are o comportare perfectă, în expresia lui K_p putem înlocui pe p_i cu pN_i, unde p este presiunea totală și N_i fracția molară a componentului i. Dacă

$$\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i,$$

adică variația numerelor de moli pentru o singură reacție se notează cu $\Delta\nu$, din ecuația (4.21) găsim

$$K_p = K_N p^{\Delta\nu}, \quad \text{unde} \quad K_N = \frac{\prod_{i=k+1}^{r} N_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} N_i^{\nu_i}}. \tag{4.22}$$

Din relația (4.22) se vede că K_N, pentru p și T constanți, este constant, deci poate fi folosit drept constantă de echilibru. K_N se numește constanta de echilibru exprimată prin fracții molare. Ecuațiile lui van't Hoff referitoare la K_N sînt

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \qquad \left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{p}.$$

La presiune mică mai poate fi folosită constanta de echilibru exprimată prin concentrații (K_c). Ecuația de stare pentru componentul i este

$$p_i V = n_i RT.$$

Dacă împărțim această ecuație cu V găsim

$$p_i = c_i RT, \tag{4.23}$$

unde c_i este concentraţia componentului i în mol/litru. Dacă se introduce expresia (4.23) a lui p_i în expresia (4.21) a lui K_p, găsim

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu}, \quad \text{unde} \quad K_c = \frac{\prod_{i=k+1}^{r} c_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} c_i^{\nu_i}}.$$

Avînd în vedere că pentru reacţia care are loc într-un amestec de gaze cu comportare perfectă $\Delta H = \Delta U + p\,\Delta V = \Delta U + \Delta\nu RT$, ecuaţiile lui vant' Hoff referitoare la K_c sînt

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta U^0}{RT^2}, \qquad \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Trebuie să subliniem încă o dată faptul că, în cazul general, drept constantă de echilibru se poate folosi *numai* K_f. Numai la presiuni mici, cînd amestecul în care decurge reacţia are o comportare ideală, pot fi folosite constantele de echilibru K_N, K_p şi K_c.

§ 4.7. RANDAMENTUL REACŢIILOR CHIMICE

Randamentul pentru un component dat este egal cu fracţia molară a componentului respectiv în amestecul de echilibru. Din definiţie reiese că mărimea randamentului este în strînsă legătură cu mărimea K_N, care în general nu are sens de constantă de echilibru. Dacă căutăm randamentul pentru un compus chimic din partea a doua a reacţiei, atunci cu cît K_N are o valoare mai mare, cu atît randamentul este mai mare. Pentru a obţine randamentul este comod ca să-l calculăm pe baza următoarei relaţii:

$$K_f = K_\gamma K_N p^{\Delta\nu} = K_n K_\gamma \left(\frac{p}{n_1 + \ldots + n_r + n_{in}}\right)^{\Delta\nu}, \tag{4.24}$$

unde n_{in} este numărul de moli ai gazelor inerte.
Se ajunge la această ecuaţie din expresia lui K_f, dacă se ia în considerare, că *coeficientul de fugacitate* se defineşte prin relaţia

$$\gamma_i = \frac{f_i}{pN_i},$$

Exemplu. Să calculăm randamentul reacţiei $CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH$, la temperatura de 250°C şi presiunea de 100 atm, dacă amestecul iniţial conţine 1 mol CO şi 2 moli de H_2. Constanta de echilibru pentru starea dată are valoarea $2{,}235.10^{-3}$. Dacă amestecul are o comportare ideală avem

$$f_i = f_i^0 N_i = \gamma_i p N_i.$$

Deci în cazul nostru $\gamma_i = f_i^0 /100$, unde f_i^0 este fugacitatea componentului i în starea pură pentru presiunea de 100 atm şi temperatura de 250°C. Pentru expresia lui K_γ avem valoarea 0,44.

Dacă amestecul de echilibru conţine x moli de CH_3OH, numărul de moli pentru CO şi H_2 sînt $(1-x)$, respectiv $2(1-x)$. Suma numerelor de moli pentru amestecul de echilibru este $3-2x$. Pe baza ecuaţiei (4.24) putem scrie

$$2{,}235.10^{-3} = \frac{x}{4\,(1-x)^3}\, 0{,}44 \left(\frac{100}{3-2x}\right)^{-2}.$$

Din această ecuaţie găsim pentru x valoarea 0,8. Deci randamentul reacţiei pentru CH_3OH este $0{,}8\,/\,(3-2.0{,}8) = 0{,}57$, adică randamentul în procente este 57%.

A. Dependenţa randamentului de temperatură. Folosind ecuaţia de definiţie a fugacităţii componentului i,

$$\mu_i = G_i^0\,(1,\ T) + RT\ \ln\ f_i, \tag{4.25}$$

relaţia (4.7), precum şi relaţia $K_f = K_\gamma K_N p^{\Delta\nu}$, găsim

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{dH}{dn}}{RT^2} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2}. \tag{4.26}$$

La deducerea acestei ecuaţii, ecuaţia (4.25) se scrie în forma

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_i - (G_i)_{pf}}{RT}, \tag{4.27}$$

unde

$$(G_i)_{pf} = G_i^0\,(1,\ T) + RT\ \ln\ pN_i.$$

Din ecuaţia (4.27), dacă se ia derivata ambelor părţi în raport cu T şi ţinînd seama că entalpia unui gaz perfect nu depinde de presiune, obţinem

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_p = \frac{H_i^0\,(1,\ T) - \bar{H}_i}{RT^2}. \tag{4.28}$$

Dacă se mai ia în considerare relaţia (4.7), precum şi relaţia $K_f = K_\gamma K_N p^{\Delta\nu}$, ajungem la ecuaţia (4.26).

Din ecuaţia (4.26) se vede că pentru cazul cînd efectul termic diferenţial al reacţiei este pozitiv (reacţia este *exotermă*) K_N — deci randamentul — scade la ridicarea temperaturii. Dacă $\bar{Q}_p < 0$, adică reacţia este endotermă, K_N, deci randamentul reacţiei, se măreşte la ridicarea temperaturii. Deci, în cazul reacţiilor exoterme, este avantajos să lucrăm la temperaturi mai mici, iar în cazul reacţiilor endoterme este avantajos să ducem reacţia la temperaturi cît mai mari.

B. Dependenţa randamentului de presiune. Din relaţia (4.27), prin derivare în raport cu p, obţinem

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\overline{V}_i}{RT} - \frac{1}{p}. \tag{4.29}$$

Dacă se mai ia în considerare faptul că K_γ este independent de presiune, precum şi relaţia $K_\gamma = K_\gamma K_N p^{\Delta\nu}$, obţinem ecuaţia

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial p}\right)_T = -\frac{\frac{dV}{dn}}{RT^\circ}. \tag{4.30}$$

Expresia lui dV/dn

$$\frac{dV}{dn} = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \overline{V}_i - \sum_{i=1}^{k} \nu_i \overline{V}_i$$

ne dă variaţia de volum pentru o reacţie, dacă în decursul reacţiei compoziţia amestecului variază foarte puţin. Din ecuaţie se vede că pentru reacţiile la care volumul sistemului creşte în decursul procesului, la ridicarea presiunii, K_N scade, deci şi randamentul reacţiei scade. Dacă în decursul procesului are loc o scădere de volum, la ridicarea presiunii, K_N se măreşte, deci şi randamentul reacţiei se măreşte.

Cercetarea influenţei presiunii asupra randamentului este o problemă foarte importantă. Ţinînd seamă de faptul că la ridicarea presiunii viteza de reacţie creşte, şi de faptul că aplicarea presiunilor mari face posibilă reducerea dimensiunilor aparatului — contribuind astfel şi la îmbunătăţirea posibilităţilor de schimb de mişcare termică între amestec şi mediul înconjurător — este uşor de înţeles de ce presiunile înalte capătă din ce în ce tot mai multă importanţă.

Pentru cazurile cînd procesele duc la o scădere de volum este avantajos ca reacţia să aibă loc la presiuni cît se poate de mari. Metoda presiunilor înalte are o mare importanţă în sinteza organică modernă, deoarece reacţiile de sinteză duc, în general, la o scădere de volum.

C. Dependenţa randamentului de cantitatea gazelor inerte. Pentru a rezolva această problemă folosim faptul că K_γ şi, într-o oarecare măsură, K_γ nu depind de concentraţia gazelor inerte. Să notăm expresia lui K_n, pentru cazul cînd nu sînt prezente gaze inerte, cu K_n^*. Avem deci în bună aproximaţie (pe baza ecuaţiei (4.24))

$$K_n^* \left(\frac{1}{n_1 + \ldots + n_r}\right)^{\Delta\nu} = K_n \left(\frac{1}{n_1 + \ldots + n_r + n_{in}}\right)^{\Delta\nu}.$$

Deoarece pentru cazul cînd în sistem sînt prezente gaze inerte suma numerelor de moli (pentru starea de echilibru) este mai mare decît pentru cazul cînd în sistem nu sînt gaze inerte, K_n este mai mare decît K_n^*, dacă reacţia duce la o scădere a numărului de moli. Deci dacă reacţia duce la o creştere de volum — creştere a numărului de moli — diluarea

cu gazul inert mărește randamentul. Pentru reacții care decurg cu micșorare de volum, diluarea cu gazul inert nu este de dorit.

D. Dependența randamentului de compoziția amestecului inițial. Să ne ocupăm de cazul cînd amestecul de reacție este un amestec cu comportare perfectă. În acest caz, K_N, la presiune și temperatură constantă, are valoare constantă. Să examinăm o reacție de tipul

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_3 A_3.$$

Expresia lui K_N va fi

$$K_N = \frac{\overline{N}_3^{\nu_3}}{\overline{N}_1^{\nu_1}\overline{N}_2^{\nu_2}}.$$

Fie deci $\overline{N}_1$, $\overline{N}_2$, $\overline{N}_3$ fracțiile molare pentru amestecul de echilibru. Suma acestor mărimi este 1 ($\overline{N}_1 + \overline{N}_2 + \overline{N}_3 = 1$).

Raportul $\overline{N}_1/\overline{N}_2$ ne dă raportul numerelor de moli pentru componenții 1 și 2 (pentru substanțele inițiale) în amestecul de echilibru. Să notăm acest raport cu φ. Avem deci

$$\overline{N}_1 = \varphi\overline{N}_2, \quad \overline{N}_2 = 1 - \overline{N}_1 - \overline{N}_3 = 1 - \varphi\overline{N}_2 - \overline{N}_3.$$

Din ultima ecuație găsim

$$\overline{N}_2 = \frac{1-\overline{N}_3}{1+\varphi},$$

deci pentru $\overline{N}_1$ avem

$$\overline{N}_1 = \frac{1-\overline{N}_3}{1+\varphi}\varphi.$$

Înlocuind aceste expresii în expresia lui K_N, găsim

$$K_N = \frac{\overline{N}_3^{\nu_3}(1+\varphi)^{\nu_1+\nu_2}}{(1-\overline{N}_3)^{\nu_1+\nu_2}\varphi^{\nu_1}},$$

de unde rezultă

$$\ln K_N = \nu_3 \ln \overline{N}_3 + (\nu_1 + \nu_2)\ln(1+\varphi) - \nu_1 \ln\varphi - (\nu_1+\nu_2)\ln(1-\overline{N}_3).$$

Această ecuație face legătura între $\overline{N}_3$ și φ. Să căutăm valoarea φ pentru care $\overline{N}_3$ are valoare maximă. Deci pentru φ căutat $d\overline{N}_3/d\varphi = 0$. Folosind acest fapt și avînd în vedere că K_N este constant, găsim

$$0 = \frac{\nu_1+\nu_2}{1+\varphi} - \frac{\nu_1}{\varphi},$$

de unde $\varphi = \nu_1/\nu_2$. Deci, în cazul cînd randamentul are valoare maximă, componenții inițiali sînt prezenți în amestecul de echilibru în raport stoechiometric. Aceasta are loc dacă amestecul inițial conține substanțele A_1, A_2 în raport stoechiometric.

Se poate arăta foarte ușor că și pentru amestecuri ideale K_N nu depinde decît de p și T. Deci rezultatul obținut este valabil și pentru amestecuri cu comportare ideală.

Observaţie. Pe lîngă noţiunea de randament al reacţiei chimice, în practică se mai foloseşte noţiunea de *grad de conversiune* a reacţiei. Gradul de conversiune ne arată care parte a produselor iniţiale se transformă în decursul reacţiei. Pentru a mări gradul de conversiune este necesar un exces de materii prime, sau, pentru a atinge acest scop, trebuie să eliminăm din zona de reacţie produşii de reacţie.

§ 4.8. RANDAMENTUL REACŢIEI CHIMICE CARE DECURGE ÎN CONDIŢII ADIABATICE. EFECTUL PIROMETRIC

Dacă sistemul în care decurge reacţia se izolează în mod adiabatic, în decursul procesului are loc o variaţie de temperatură. O importanţă practică are problema determinării temperaturii maxime sau minime care poate fi atinsă în cazul procesului examinat. Reacţia se petrece la presiune constantă. Dacă în afară de produşii iniţiali şi finali în sistem sînt prezente şi gaze indiferente $I_1, \ldots, I_n$, ecuaţia reacţiei chimice poate fi scrisă în forma

$$\nu_1 A_1 + \ldots + \nu_k A_k + n_1 I_1 + \ldots + n_n I_n \rightleftharpoons \nu_{k+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_r A_r + n_1 I_1 + \ldots + n_n I_n.$$

Fie T_0 temperatura în starea iniţială. Să presupunem că atît amestecul iniţial cît şi cel final sînt amestecuri ideale. Deoarece pentru procesul adiabatic considerat entalpia nu variază, avem *)

$$\sum a_i H^0_{A_i}(p, T_0) + \sum n_i H^0_{I_i}(p, T_0) = \sum (a_i \pm n\nu_i) H^0_{A_i}(p, T) + \sum n_i H^0_{I_i}(p, T), \tag{4.31}$$

unde a_i sînt numerele de moli ai componenţilor iniţiali, n_i numerele de moli ai gazelor inerte, iar n ne dă numărul de reacţii ce au avut loc. Din ecuaţia (4.31) se poate da T în funcţie de n. Deci în cazul cînd se cunoaşte valoarea maximă a mărimii n, se poate da şi temperatura stării iniţiale.

Pentru a calcula pe n menţinem presiunea la o valoare constantă. Astfel din ecuaţia (4.24) obţinem încă o relaţie între T şi n.

Dacă într-o diagramă se reprezintă n în funcţie de T, folosind relaţiile (4.24), respectiv (4.31), găsim două curbe (curbele a, respectiv b

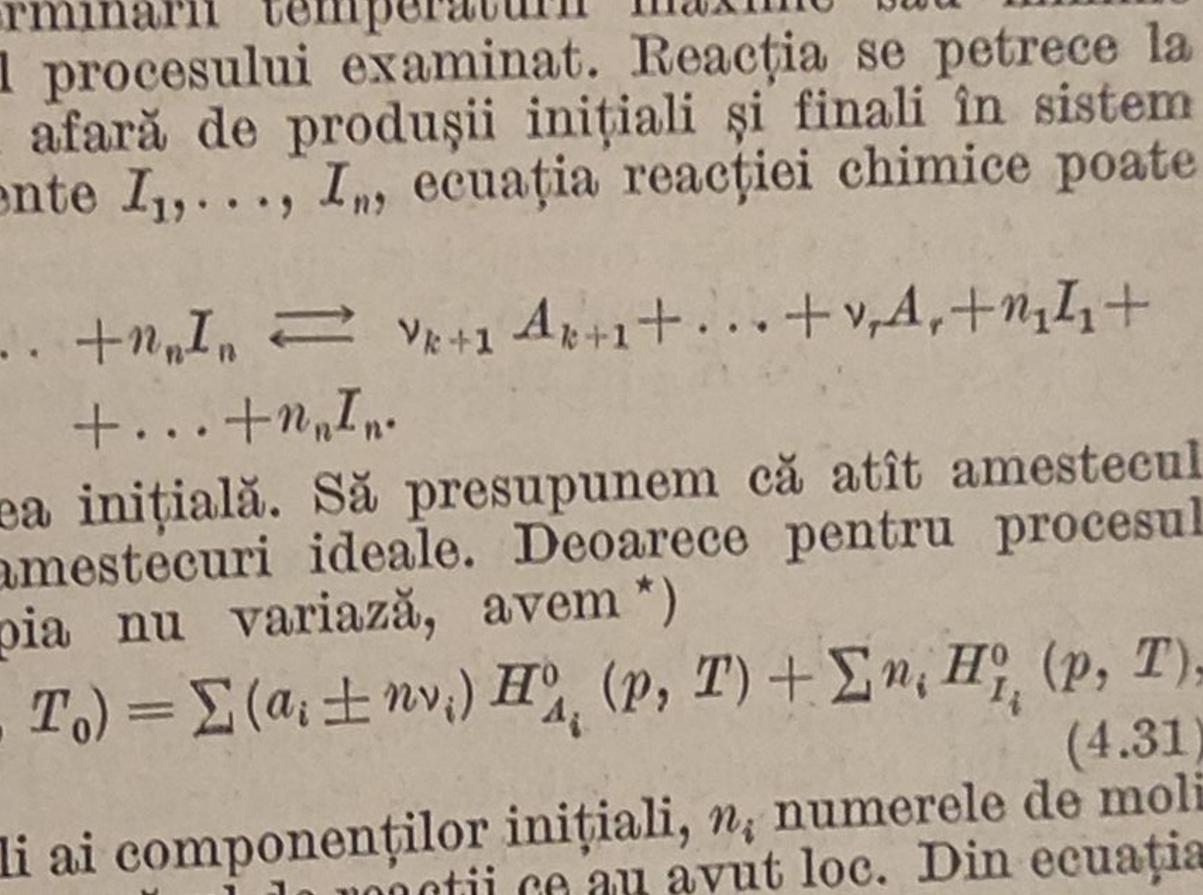


Fig. 8. — Influenţa temperaturii şi a presiunii asupra randamentului reacţiei $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH\ (g)$.

*) Pentru $i \leqslant k$ se ia semnul $-$, pentru $i > k + 1$ semnul $+$.

din fig. 8). Intersecția acestor curbe ne dă randamentul căutat și temperatura finală a amestecului.

În figura 8 sînt date curbele referitoare la reacția $CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH\,(g)$. Compoziția amestecului inițial este 1 mol CO și 2 moli H_2, presiunea se ia de 100 atm iar temperatura inițială de 250°C.

§ 4.9. RANDAMENTUL REACȚIEI CHIMICE CARE DECURGE LA VOLUM CONSTANT

Pentru a calcula randamentul la volum constant, procedăm în felul următor : ducem reacția la presiune și temperatură constantă. În decursul reacției volumul amestecului variază de la V_0 pînă la V_1 ; apoi se readuce amestecul în mod izotermic, prin variație de presiune, la volumul inițial V_0. Pe baza celor de mai sus se pot da variațiile constantelor de echilibru pentru aceste procese, deci și randamentul în starea finală. Calculul este simplu în cazul cînd amestecul are o comportare perfectă. Se calculează constanta de echilibru presupunînd că presiunea și temperatura sînt constante. Apoi, pe baza ecuației (4.30), se calculează variația lui K_N pentru procesul în care sistemul se readuce la volumul inițial în mod izotermic. Dacă se cunoaște K_N în starea finală, se poate calcula și randamentul.

§ 4.10. ECHILIBRUL ÎN SISTEMELE CHIMICE COMPLEXE

În calculul randamentelor trebuie să se țină seamă și de posibilitatea decurgerii unor reacții secundare, ceea ce ar putea provoca o deplasare a echilibrului, schimbînd totodată randamentul în substanța dorită.

În cazul cînd studiem starea de echilibru a sistemului în care decurg mai multe reacții chimice, procedăm în felul următor :

1) Se stabilesc toate reacțiile posibile. Dintre aceste reacții se iau numai reacțiile *independente*. Ecuațiile reacțiilor independente sînt liniar independente în sens algebric.

2) Se calculează mărimile K_f pentru presiune și temperatură date. În cazul cînd pentru unele reacții valoarea lui K_f este foarte mare sau foarte mică față de valorile lui K_f pentru celelalte reacții, reacțiile cu K_f foarte mare sau foarte mic pot fi neglijate. În primul caz reacția are loc pînă la capăt (este totală), iar în al doilea caz, practic, nu are loc.

Scriind expresiile K_f pentru reacțiile independente, găsim un număr de ecuații egal cu numărul reacțiilor independente. Dacă se dau cantitățile substanțelor inițiale se pot introduce necunoscute în număr egal cu numărul ecuațiilor independente. Deoarece numărul necunoscutelor este egal cu numărul ecuațiilor independente care pot fi stabilite, problema are întotdeauna soluție.

Exemplu. În sistem decurg reacțiile

$$1/2\ N_2 + CO_2 \rightleftarrows CO + NO, \qquad \text{(I)}$$

$$CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2\ O_2, \qquad \text{(II)}$$

$$NO \rightleftarrows 1/2\ N_2 + 1/2\ O_2. \qquad \text{(III)}$$

Reacţia (I) este reacţia principală, iar reacţiile (II) şi (III) sînt reacţii secundare. Numărul ecuaţiilor independente este 2, deoarece din ecuaţia (II) şi (III), prin scădere, rezultă ecuaţia (I). Substanţele iniţiale sînt N_2 şi CO_2. Cantităţile substanţelor iniţiale sînt : 0,5 moli N_2 şi 1 mol CO_2. Referitor la amestecul de echilibru să introducem notaţiile : $n_{CO} = x$, $n_{NO} = y$, $n_{O_2} = z$ (n reprezintă numărul de moli). Dacă se ia în considerare că în decursul reacţiei, cantitatea de oxigen nu variază, putem stabili următoarea ecuaţie :

$$1\ (\text{din 1 mol } CO_2) = 0{,}5\ x\ (\text{din } x \text{ moli CO}) + 0{,}5\ y\ (\text{din } y \text{ moli NO}) + z\ (\text{din } z \text{ moli } O_2) + (1 - x)\ [\text{din } (1 - x) \text{ moli } CO_2].$$

Astfel se obţine ecuaţia

$$z = 0{,}5\ x - 0{,}5\ y.$$

Numărul necunoscutelor este doi (x şi y). Pentru a găsi valoarea acestora avem la dispoziţie două ecuaţii.

§ 4.11. APLICAŢII

1) În atmosferele stelare au loc puternice ionizări termice ale vaporilor metalici. Procesul de ionizare este însoţit de procesul invers, procesul de recombinare. Deoarece densitatea materiei în atmosferele stelare este mică, cele stabilite în paragrafele precedente pot fi aplicate şi pentru cazurile cînd în atmosfera stelară poate să se stabilească, în anumite condiţii, un echilibru referitor la procesul de ionizare.

Să examinăm cazul cel mai simplu reprezentat prin ecuaţia

$$A \rightleftarrows A^+ + e,$$

unde A reprezintă atomul neutru, A^+ ionul format şi e electronul. Fie N_0 numărul total al atomilor, consideraţi iniţial neutri. Să notăm cu α gradul de ionizare a atomilor. În acest caz, numărul particulelor în starea de echilibru va fi

$$n_e = \alpha N_0, \qquad n_{A^+} = \alpha N_0, \qquad n_A = (1 - \alpha)\ N_0.$$

Numărul total al particulelor în starea de echilibru este

$$\alpha N_0 + \alpha N_0 + (1 - \alpha)\ N_0 = (1 + \alpha)\ N_0.$$

Fracţiile molare ale componenţilor în starea de echilibru sînt

$$N_A = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \qquad N_{A^+} = N_e = \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

Variaţia numerelor de moli pentru procesul de ionizare este +1.

Deoarece presiunea totală este mică, în loc de K_f poate fi folosit K_p drept constantă de echilibru. Pe baza ecuaţiei (4.24) avem deci

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}\ p.$$

Să mai dăm funcţia $K_p(T)$. Să notăm energia de ionizare pentru 1 mol cu $-E_{ion}$. Mărimea aceasta este tocmai efectul termic al reacţiei de ionizare la zero absolut. Capacitatea calorică a gazelor monoatomice, după cum rezultă din termodinamica statistică, este egală pentru un mol cu $\frac{5}{2}$ R. Deci,

$$C_p = \frac{5}{2} R.$$

Avînd în vedere acest fapt şi folosind legea lui Kirchhoff, găsim

$$Q_p(T) = -E_{ion} - \frac{5}{2} RT.$$

Din ecuaţia (4.7) găsim deci

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = + \frac{E_{ion}}{RT^2} + \frac{5}{2} \frac{1}{T},$$

de unde, prin integrare, găsim

$$K_p = C_1 \, T^{5/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{RT}\right),$$

unde C_1 este o constantă. Ca rezultat final putem stabili deci ecuaţia

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = C_1 \, T^{5/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{RT}\right).$$

2) Să facem cîteva observaţii în legătură cu procesul de disociere a moleculelor biatomice. La disocierea moleculelor biatomice cu legătură ionică, au loc două reacţii

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-, \qquad \text{(I)}$$

$$AB \rightleftarrows A + B. \qquad \text{(II)}$$

Un exemplu pentru acest caz îl formează disocierea moleculelor de NaCl. În vaporii de NaCl, la temperaturi nu prea ridicate, concentraţia particulelor A^+, B^-, A, B este foarte mică. Dar aceste concentraţii pot fi măsurate pe cale spectroscopică. Dacă se măsoară aceste concentraţii pentru diferite temperaturi, se pot determina, folosind legea întîia a lui van't Hoff, efectul termic al reacţiilor (I) şi (II) în funcţie de temperatura. Efectele termice corespunzătoare temperaturii de zero absolut ne dau energiile de disociere D_{ion} şi D_{at}. Procesul prin care din moleculă se formează atomi neutri poate avea loc pe două căi: prin reacţia (II), sau prin reacţia (I), urmată de reacţiile $A^+ + e \to A$, $B^- \to B + e$. Folosind legea lui Hess putem scrie

$$D_{at} = D_{ion} - (E_{ion})_A + (E_{el})_B. \qquad (4.32)$$

$(E_{ion})_A$ este energia de ionizare a atomului A, iar $(E_{el})_B$, numit *electroafinitate*, este efectul termic al reacţiei $B + e \to B^-$.

Folosind ecuaţia (4.31), prin măsurători experimentale se pot determina valori de electroafinitate pentru diferiţi atomi.

§ 4.12. PRINCIPIUL LUI LE CHATELIER-BRAUN PENTRU CAZUL REACŢIILOR CHIMICE

Starea de echilibru chimic este o stare stabilă de echilibru. În paragraful 3.12 am stabilit că principiul lui Le Chatelier-Braun se aplică în cazul cînd au loc două efecte. În cazul reacţiilor chimice aceasta se realizează în cazul cînd reacţia are loc la *volum constant*. În acest caz are loc transformarea reciprocă a mişcării chimice şi termice.

Pentru procese care decurg la volum constant, starea de echilibru este caracterizată prin faptul că energia liberă are valoare minimă. Variaţia energiei libere este

$$dF = S\,dT - A\,dn,$$

unde A este afinitatea reacţiei chimice. Din această ecuaţie se vede că parametrul de cantitate a mişcării chimice este n, iar parametrul de intensitate corespunzătoare acestei forme de mişcare este $-A$, care în starea de echilibru are valoarea zero.

Să trecem la formularea primului principiu a lui Le Chatelier-Braun. Din faptul că, pentru starea de echilibru, F are o valoarea minimă, rezultă

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_T > 0,$$

sau

$$-\left(\frac{\partial n}{\partial A}\right)_T > 0.$$

Deci, dacă în sistem nu este echilibru (referitor la mişcarea chimică), reacţia va decurge în direcţia în care $-A$ creşte.

Deoarece în cazul nostru $x_1 = S$, $x_2 = n$, $Y_1 = T$, $Y_2 = -A$, pe baza ecuaţiei (3.67) avem

$$-\left(\frac{\partial n}{\partial A}\right)_{T,V} > -\left(\frac{\partial n}{\partial A}\right)_{S,V}, \tag{4.33}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{A,V} > \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{n,V}. \tag{4.34}$$

Inegalităţile (4.33) şi (4.34) sînt expresiile matematice ale principiului al doilea al lui Le Chatelier-Braun.

Să trecem la discutarea inegalităţilor de mai sus.

Să luăm un sistem omogen cu volum constant. Starea sistemului nu este o stare de echilibru. Să presupunem că în starea dată în sistem decurge o reacţie exotermă. În decursul acestei reacţii are loc o transformare a mişcării chimice în mişcare termică. În cazul izolării adiabatice, temperatura amestecului se măreşte, ceea ce este favorabil reacţiei inverse (endotermă) şi defavorabil reacţiei care are loc. Dacă în decursul procesului sistemul poate ceda mişcare termică mediului înconjurător în aşa măsură încît temperatura sistemului să rămînă constantă, echilibrul

va fi atins mai greu. Deci stabilitatea sistemului în procesul adiabatic este mai mare decît în procesul izotermic.

Dacă în sistem decurge o reacție endotermă, are loc o transformare a mișcării termice în mișcare chimică. Dacă sistemul este izolat adiabatic, el se răcește. Acest fapt este favorabil procesului exoterm, și defavorabil procesului endoterm. Stabilirea echilibrului este ușurată de acest fapt. Dacă însă temperatura se va ține constantă prin schimb de mișcare termică (sistemul primește energie), atingerea echilibrului este îngreunată. Deci referitor la stabilitatea sistemului putem afirma același lucru ca pentru cazul reacțiilor exoterme.

Ce exprimă ecuația (4. 33)? Să presupunem că avem un sistem în care s-a stabilit echilibrul chimic, temperatura mediului înconjurător fiind mai mare decît a sistemului. În acest caz, sistemul va primi mișcare termică de la mediul înconjurător. Ce se înțelege prin enunțul că A sau n se mențin la valori constante în cazul reacțiilor chimice? Deoarece în starea inițială A este egal cu zero, putem spune că, în cazul cînd A este constant, trecem de la o stare de echilibru la o altă stare, tot de echilibru. Faptul că n se menține la valoare constantă înseamnă că împiedicăm orice proces chimic în sistem. Se știe că ridicarea temperaturii este favorabilă reacției endoterme. Prin urmare, capacitatea calorică a sistemului, în cazul cînd n se menține la valoare constantă, este mai mică decît în cazul cînd A se menține constant. Acesta este conținutul fizic al relației (4.34).

§ 4.13. REACȚII ÎN SOLUȚIE

În cazul reacțiilor de echilibru în soluție, putem deduce expresia legii acțiunii maselor ca în cazul reacțiilor gazoase. În acest caz, pentru expresia afinității avem

$$A = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \mu_i . \tag{4.35}$$

Potențialele chimice sînt luate pentru soluție. Am dat expresiile potențialului chimic al componenților în felul următor:

$$\mu_i = C_i (p, T) + RT \ln a_i , \tag{4.36}$$

unde $C_i (p, T)$ este egal cu $G_i^0 (p, T)$, potențialul chimic al componentului pur la presiunea p și temperatura T, în cazul cînd starea de agregare a componentului și a amestecului (soluției) este aceeași; în cazul cînd stările de agregare a componentului și a amestecului sînt diferite, funcției $C (p, T)$ nu i se poate da o semnificație fizică. Pentru substanțele a căror stare de agregare este aceeași ca și a amestecului, pentru concentrații foarte mari, activitatea este egală cu fracția molară respectivă. Pentru concentrații foarte mici a substanțelor a căror stare de agregare nu este aceeași cu a amestecului, activitatea este egală cu fracția molară. Avînd

în vedere că în starea de echilibru afinitatea este egală cu zero, pe baza expresiilor (4.35) şi (4.36) avem

$$\ln K_a = \ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} a_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{k} \nu_i C_i^0 (p, T) - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i C_i^0 (p, T)}{RT}. \quad (4.37)$$

Din această ecuaţie se vede, că la presiune şi temperatură constantă K_a are valoare constantă. K_a se numeşte constanta de echilibru exprimată prin activităţi. De foarte multe ori în reacţie iau parte ioni din soluţie. Pentru ioni, funcţia $C(p, T)$ ne dă potenţialul chimic referitor la un mol de ioni într-o soluţie în care activitatea ionului este egală cu unu. Pentru cazul ionilor, se pot introduce, după cum am arătat în paragraful 3.20, coeficienţi de activitate referitori la fracţia molară şi molaritate. Legile lui van't Hoff au atunci forma

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT},$$

unde

$$\Delta H^0 = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i H_i^0 (p, T) - \sum_{i=1}^{k} \nu_i H_i^0 (p, T),$$

$$\Delta V^0 = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i V_i^0 (p, T) - \sum_{i=1}^{k} \nu_i V_i^0 (p, T).$$

Dintre reacţiile care decurg în soluţie sînt foarte importante reacţiile de disociere. Să examinăm cazul cînd disocierea este completă. Ecuaţia de disociere este

$$K_m A_n \rightleftarrows pK^{+\nu_k} + rA^{-\nu_a}.$$

Pentru simplificarea scrierii, în cele ce urmează am pus în loc de $K^{+\nu_k}$ şi $A^{-\nu_a}$, K^+, respectiv A^-. Fiindcă în procesul de disociere sarcina electrică nu se naşte şi nici nu se pierde, trebuie să avem

$$p\nu_k = r\nu_a.$$

Pentru un mol de electrolit disociat complet, potenţialul chimic va fi

$$\mu_2 = p[C_{K^+}^0 (p, T) + RT \ln \gamma_m^+ m_{K^+}] + r[C_{A^-}^0 (p, T) + RT \ln \gamma_m^- m_{A^-}] =$$
$$= pC_{K^+}^0 (p, T) + rC_{A^-}^0 (p, T) + RT \ln m_{K^+}^p m_{A^-}^r + RT \ln (\gamma_m^+)^p (\gamma_m^-)^r$$

Expresia

$$\gamma_e = \sqrt[p+r]{(\gamma_m^+)^p (\gamma_m^-)^r}$$

se numeşte *coeficient mediu de activitate a electrolitului.*

Dacă se introduce mărimea m_e prin relaţiile $m_{K^+} = pm_e$, $m_{A^-} = rm_e$, găsim,

$$\frac{\mu_e}{p+r} = C^0_{\pm}(p, T) + RT \ln \gamma_e m_e .$$

Se vede deci că pentru un electrolit complet disociat potenţialul chimic poate fi dat în aceeaşi formă ca în cazul substanţelor care în soluţie nu disociază.

BIBLIOGRAFIE

1. H. HELMHOLTZ, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge*, Berl. Ber., 30 (1882); Wiss. Abhandl., **2**, 958 (1882).
2. P. DUHEM, *Traité elementaire de Mécanique chimique fondée sur la thermodynamique*, Paris, 1897.
3. J. W. GIBBS, *Equilibre des systèmes chimiques*, Paris, 1899.
4. TH. de DONDER, *Leçons de Thermodynamique et de Chimie Physique*, Paris, 1920.
5. E. ARIÈS, *La statique chimique basée sur les deux principes fondamentaux de la thermodynamique*, Paris, 1904.
6. P. DUHEM, *Thermodynamique et Chimie*, Paris, 1910, 1926.
7. S. SANO, Jap. Journ. of. Phys., **1**, 59 (1922).
8. W. WESSEL, Phys. Zs., **25**, 250 (1924).
9. H. A. LORENTZ, Naturwiss., **14**, 81 (1926); Zs. f. anorg. Chemie, **138**, **285** (1925), **145**, 239 (1925); **150**, 99 (1925), **152**, 314 şi 323 (1926).
10. R. C. TOLMAN, Proc. Nat. Acad. Amer., **12**, 670 (1926); Zs. f. Electrochem **31**, 448, (1925).
11. B. GERASIMOVIČ, Proc. Nat. Acad. Amer., **13**, 180 (1927).
12. TH. De DONDER, *L'affinité*, Paris, 1927, 1936.
13. A. MAIOR, Phys. Zs., **29**, 739 (1928).
14. H. ULICH, *Chemische Thermodynamik*, Dresden-Leipzig, 1930.
15. K. MAJUMDAR, Zs. f. Phys., **61**, 712 (1930); **62**, 142 (1930).
16. R. C. TOLMAN-P. EHRENFEST, Phys. Rev. (2), **36**, 1791 (1930).
17. R. C. TOLMAN, Phys. Rev., **36**, 179 (1930).
18. A. J. RUTGERS, Zs. f. phys. Chem (A), **173**, 73 (1935).
19. R. C. TOLMAN, Proc. Nat. Acad. Amer., **21**, 321 (1935).
20. W. MUND, Ann. de Bruxelles (B), **56**, 1, 15 (1936).
21. TH. de DONDER, von RYSSELBERGHE, *Thermodynamic Theory of Affinity*, Stanford University, 1936.
22. F. O. KOENIG, Journ. phys. Chem, **41**, 579 (1937).
23. А. Г. ВАН'Т ХОФФ, *Очерки по химической динамике*. ОНТИ, 1936.
24. J. R. PARTINGTON, *Chemical Thermodynamics*, London, 1940.
25. L. E. STEINER, *Introduction to Chemical Thermodynamics*, New York, 1941.
26. A. EUCKEN, *Grundriss der Physikalischen Chemie*, Leipzig, 1942.
27. S. GLASSTONE, *Thermodynamics for Chemists*. New York, 1947.
28. A. EUCKEN, *Lehrbuch der Chemischen Physik*, vol. II, Leipzig, 1949.
29. G. KORTUM, *Einführung in die Chemischen Thermodynamik*, Göttingen, 1949.
30. I. PRIGOGINE-R. DEFAY, *Thermodynamique chimique*, Paris, 1946.
31. М. А. ЛЕОНТОВИЧ, *Введение в термодинамику*. Москва-Ленинград, 1952.
32. I. CĂDARIU, *Curs de chimie fizică*, partea I, ed. a II-a, Cluj, 1952.
33. М. И. КАРАПЕТЯНЦ, *Химическая термодинамика*. Москва-Ленинград, 1953.
34. ERDEY GRUZ TIBOR-SCHAY GEZA, *Elméleti Fizikai Kémia*, Vol. II., partea a VII-a, Budapest, 1954.

CAPITOLUL V

APLICAREA PRINCIPIILOR ÎNTÎI ȘI AL DOILEA ALE TERMODINAMICII LA SISTEME CU UN SINGUR COMPONENT

§ 5.1. ECUAȚIA CLAUSIUS-CLAPEYRON

Să examinăm un sistem în care sînt două faze în echilibru și să vedem care este condiția ca cele două faze să fie în echilibru.

În starea de echilibru, dacă temperatura și presiunea sînt constante, potențialul termodinamic al sistemului are valoare minimă. Potențialul termodinamic al sistemului este dat de expresia

$$G = n_1 G_1 (p,\ T) + n_2 G_2 (p,\ T),$$

unde n_1, n_2 sînt numerele de moli în faza 1, respectiv 2, iar G_1, G_2 potențialele termodinamice ale unui mol de substanță pură în faza 1, respectiv 2. Pentru starea de echilibru avem

$$dG = G_1 (p,\ T)\, dn_1 + G_2 (p,\ T)\, dn_2 = 0.$$

Deoarece cantitatea de substanță din sistem este constantă, avem

$$dn_1 + dn_2 = 0.$$

Din cele două ecuații de mai sus, avînd în vedere că dn_1 este diferit de zero, obținem

$$G_1 (p,\ T) = G_2 (p,\ T). \tag{5.1}$$

Deci condiția de echilibru pentru un sistem bifazic cu un singur component este ca potențialul termodinamic al unui mol de substanță, la presiunea p și temperatura T, să aibă valori egale pentru cele două faze. Se vede deci că, pentru un sistem cu un singur component, parametrul de cantitate referitor la transportul de materie este n, numărul de moli pentru una din faze, și parametrul de intensitate este potențialul termodinamic.

Condiția de echilibru face legătura între cele două variabile p și T. Prin urmare p poate fi dat în funcție de temperatură.

Se poate pune următoarea problemă: cum variază presiunea de echilibru cu temperatura, sau cum variază temperatura de echilibru, dacă se variază presiunea? Putem răspunde la această întrebare pornind de la ecuația (5.1). Dacă se trece de la o stare de echilibru la o altă stare de echilibru — deoarece potențialele termodinamice în sistemul de echilibru au valori egale — avem

$$dG_1 = dG_2.$$

Avînd în vedere, că $dG = -SdT + V\,dp$, putem scrie

$$-S_1\,dT + V_1\,dp = -S_2\,dT + V_2\,dp.$$

Din această ecuație rezultă

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}, \tag{5.2}$$

unde $S_2 - S_1$ este variația de entropie pentru procesul în care un mol de substanță trece din faza 1 în faza 2, la temperatură constantă (la temperatura de transformare). Pentru procesele de transformare, în care temperatura este constantă, variația de entropie este dată de expresia

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{tr}}{T}. \tag{5.3}$$

În cele ce urmează vom nota fazele în așa fel, încît Q_{tr} să aibă o valoare pozitivă. Cu alte cuvinte, fazele vor fi notate în așa fel, încît pentru a trece substanță din faza 1 în faza 2, trebuie cedat sistemului energie prin efect termic. Avînd în vedere relațiile (5.2) și (5.3), obținem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{tr}}{T(V_2 - V_1)}. \tag{5.4}$$

Ecuația găsită este *ecuația lui Clausius și Clapeyron.*

§ 5.2. APLICAREA ECUAȚIEI CLAUSIUS-CLAPEYRON LA ECHILIBRUL LICHID-VAPORI

În acest caz presiunea de echilibru se numește *tensiune de vapori*, iar efectul termic al transformării este „căldura de vaporizare", sau efect termic de vaporizare, notat cu Q_v. Faza 2 este cea de vapori, iar faza 1, este faza lichidă. Avem deci

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_v}{T(V_v - V_l)}. \tag{5.5}$$

Pe baza acestei ecuații se pot trage concluzii calitative și cantitative.

a) Avînd în vedere că în starea critică diferența între starea de vapori și lichid dispare, ceea ce se manifestă și prin faptul că în starea critică volu-

mele molare pentru lichid şi vapori sînt egale, găsim că în starea critică trebuie să avem $Q_v = 0$.

b) Dacă temperatura este mai mică decît temperatura critică, volumul molar pentru faza de vapori este întotdeauna mai mare decît pentru faza lichidă. Deoarece Q_v are întotdeauna valoare pozitivă, avem sgn $dp =$ $=$ sgn dT, deci la ridicarea temperaturii presiunea de vapori creşte întotdeauna.

c) Dacă temperatura sistemului diferă mult de temperatura critică, volumul molar pentru faza lichidă poate fi neglijat faţă de V_v, iar V_v poate fi dat în bună aproximaţie pe baza ecuaţiei gazelor perfecte:

$$pV_v = RT.$$

Făcînd aceste aproximaţii, din ecuaţia (5.5) găsim

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q_v(T)}{RT^2}. \tag{5.6}$$

Pe baza acestei ecuaţii se pot rezolva două probleme:

a) Dacă se cunoaşte funcţia $Q_v(T)$ şi tensiunea de vapori corespunzătoare temperaturii T_0, se poate da p în funcţie de T, prin integrare. Se integrează ambele părţi ale ecuaţiei (5.6) între limitele T_0, T. Astfel obţinem

$$\ln p = \ln\ p(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{Q_v(T)}{RT^2}\, dT.$$

b) Dacă se cunoaşte funcţia $p(T)$, pe baza ecuaţiei Clausius-Clapeyron poate fi dată funcţia $Q_v(T)$. Să căutăm pe $Q_v(T)$ sub forma $b_0 + b_1 T + \ldots + b_n T^n$. Dacă înlocuim această expresie în ecuaţia (5.6) obţinem

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{b_0}{RT^2} + \frac{b_1}{RT} + \frac{b_2}{R} + \ldots + b_n T^{n-2}.$$

Prin integrare găsim

$$\ln p = -\frac{b_0}{RT} + \frac{b_1}{R} \ln T + \frac{b_2}{R} T + \ldots + \frac{b_n}{n-1} T^{n-1} + c.$$

În ecuaţie figurează $n + 2$ constante (b_i şi c). Pentru a determina aceste constante trebuie să măsurăm tensiunea de vapori pentru $n + 2$ valori ale temperaturii. Determinînd valorile parametrilor b_i şi c obţinem pe Q_v în funcţie de T.

Să mai examinăm procesul de fierbere, la care vaporizarea are loc nu numai la suprafaţă, ci şi în interiorul fazei lichide. După cum reiese din cele spuse, fierberea poate să aibă loc în cazul cînd tensiunea de vapori este egală cel puţin cu presiunea care se exercită asupra suprafeţei lichidului. Dacă această condiţie nu este satisfăcută, fierberea nu poate avea loc. Se numeşte temperatură de fierbere acea temperatură pentru care tensiunea de vapori este egală cu presiunea exterioară. În practică se con-

stată că la atingerea punctului de fierbere, procesul de fierbere încă nu are loc. Unul din motivele care duc la aceasta este că în afară de presiunea exterioară bulele formate în lichid mai sînt supuse şi presiunii hidrostatice.

Referitor la punctul de fierbere, Trouton a stabilit o regulă empirică, după care raportul între efectul termic de vaporizare şi temperatura de fierbere, pentru presiunea exterioară de 1 atm, este la majoritatea lichidelor, între 20,2 şi 22,4 cal/moli. grad. Această regulă poate fi aplicată pentru lichidele normale, al căror punct de fierbere este între 0° şi 200 °C. Pentru unele substanţe s-a constatat o abatere de la regula lui Trouton. S-a stabilit că această abatere este consecinta asocierii. Pentru substanţele care în starea de vapori nu sînt asociate, dar sînt asociate în starea lichidă, găsim o valoare mai mare, de exemplu pentru apă 26 cal/moli. grad. Pentru substanţele care atît în faza lichidă cît şi în cea de vapori sînt asociate, găsim o valoare mai mică, constatăm deci o abatere în sens negativ. De exemplu pentru acidul acetic găsim valoarea 14,9 cal/moli. grad.

§ 5.3. ECHILIBRUL LICHID-SOLID

În acest caz, faza 1 este faza solidă, iar faza 2 cea lichidă; efectul termic se numeşte efect termic de topire, sau „căldură de topire", iar temperatura de transformare se numeşte temperatură de topire. În acest caz, problema se pune în felul următor: să dăm variaţia temperaturii de topire a substanţei solide cu presiunea. Ecuaţia (5.4) se scrie deci în forma

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_l - V_s)}{Q_t}, \tag{5.7}$$

unde T este temperatura de topire, p presiunea exterioară, Q_t căldura de topire, V_l şi V_s volumele molare în faza lichidă, respectiv cea solidă. Se vede că

$$\operatorname{sgn} \frac{dT}{dp} = \operatorname{sgn} (V_l - V_s).$$

În practică întîlnim două cazuri:

Cazul $V_l > V_s$. În acest caz temperatura de topire creşte cu creşterea presiunii (exemple: ceara, parafina, sulful şi metalele în general). Pentru ceară, stearină şi sulf avem

p atm	Ceară	Stearină	Sulf
1	64,5°C	72,5°C	107°C
519	74,6°C	73,9°C	135°C
792	80,2°C	79,2°C	140°C

Este interesant faptul că, în unele cazuri, curba de topire poate fi urmărită şi peste temperatura critică. Un exemplu pentru acest caz este clorura

de fosfoniu PH_4Cl, cu parametrii critici $t_c = 50°C$ și $p_c = 75$ atm. Și mai interesant este exemplul heliului solid, pentru care a fost urmărită curba de topire pînă la temperatura de 45° K (căreia îi corespunde presiunea de 6 000 atm). Temperatura critică a heliului este 5,2° K.

Cazul $V_l < V_s$. În acest caz la ridicarea presiunii, temperatura corespunzătoare punctului de topire scade (exemple : apa, bismutul, fonta etc.).

§ 5.4. ECHILIBRU SOLID-VAPORI

În acest caz faza 1 este faza solidă, iar faza 2 cea de vapori. Efectul termic de transformare se numește „căldură de sublimare" și se notează cu Q_s. În acest caz volumul molar pentru faza solidă este neglijabil față de volumul molar al fazei de vapori. Pe de altă parte, volumul molar în faza gazoasă poate fi dat în bună aproximație cu ajutorul ecuației de stare a gazelor perfecte. Avem deci ecuația

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q_s}{RT^2}. \tag{5.8}$$

Cu ajutorul ecuației (5.8) se pot rezolva două probleme :

a) Cunoaștem funcția $Q_s(T)$ și tensiunea de vapori a corpului solid pentru o temperatură dată. În acest caz se poate da funcția $p = p(T)$.

b) Dacă cunoaștem funcția $p(T)$ poate fi dat Q_s în funcție de temperatură.

Să facem o observație în legătură cu rezolvarea problemei *a*).

Temperatura corpului solid poate fi micșorată pînă în apropierea temperaturii de zero absolut. Pentru a da funcția de tensiune de vapori putem să procedăm în felul următor : în ecuația (5.8), în loc de $Q_s(T)$ se scrie $Q_s(T) - Q_s^0 + Q_s^0$, unde Q_s^0 este căldura de sublimare în apropierea punctului de zero absolut. Să efectuăm integrala între temperatura T_0 și temperatura T. Obținem

$$\ln p(T) = -\frac{Q_s^0}{RT} + \int_{T_0}^{T} \frac{Q_s - Q_s^0}{RT^2}\, dT + \left[\ln p(T_0) + \frac{Q_s^0}{RT_0}\right].$$

Se poate arăta pe baza principiului al treilea al termodinamicii că limita expresiei din paranteza din membrul al doilea al ecuației este o valoare bine determinată. Prin urmare avem

$$\ln p(T) = -\frac{Q_s^0}{4{,}573\, T} + \int_0^T \frac{Q_s - Q_s^0}{4{,}573\, T^2}\, dT + i, \tag{5.9}$$

§ 5.5. TRANSFORMAREA RECIPROCĂ A FORMELOR ALOTROPICE

Unele substanțe în starea solidă pot avea mai multe forme alotropice, având structura cristalină diferită. Aceste forme se pot transforma una în alta.

În practică întîlnim două cazuri particulare.

a) Una din forme este stabilă la temperaturi mai joase, iar alta la temperaturi mai ridicate. În acest caz există o temperatură de transformare pentru care cele două faze solide sînt în echilibru. Acest polimorfism poartă numele de enantiotropie. Un exemplu îl prezintă sulful rombic care la 95,5°C se transformă în sulf monoclinic (la presiunea de 1 atm).

b) Una din forme este stabilă iar alta este instabilă la orice temperatură. Deci forma stabilă nu trece în forma nestabilă, ci la punctul de topire trece din starea solidă de agregare în starea lichidă de agregare. Forma instabilă se transformă în mod spontan în forma stabilă. În acest caz vorbim despre o transformare *monotropică*.

În cazul transformărilor în care o formă alotropică se transformă într-o altă formă alotropică ecuația lui Clausius-Clapeyron are forma

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\,(V_2 - V_1)}{Q_{tr}}\,. \tag{5.10}$$

Această ecuație ne dă variația temperaturii de transformare cu presiunea exterioară.

În timp ce la temperatura și presiunea obișnuită unele substanțe nu au decît o singură formă alotropică,la presiuni mai mari pot exista mai multe forme alotropice. Un exemplu pentru acest caz este apa. Apa a fost studiată de Tammann (1919) și apoi urmărită de Bridgmann pînă la presiuni de circa 50 000 atm. Ei au stabilit că gheața are cinci forme cristaline distincte. Gheața ordinară, numită gheața I, cu densitate vecină de 0,9 , se topește la temperaturi cu atît mai joase cu cît presiunea exterioară este mai mare. La temperatura —22°C, căreia îi corespunde o presiune de 2 215 atm, gheața I se transformă în gheața III, cu densitatea 1,03. Temperatura de topire a gheții III crește la ridicarea presiunii. Gheața III, la temperatura —17°C, căreia îi corespunde presiunea de 3 530 atm, se transformă în gheața V cu densitatea în jurul lui 1,09. La presiunea de 6580 atm căreia îi corespunde temperatura + 0,16°C gheața V se transformă în gheață VI, cu densitatea 1,13. S-a constatat că la ridicarea presiunii pînă la 50 000 atm, nu mai are loc o transformare de fază. La temperaturi mai joase, gheața III trece într-o formă de gheață de asemenea densă (1,08) numită gheața II.

§ 5.6. DIAGRAME DE FAZĂ

Am văzut că, în cazul cînd sistemul cu un singur component conține două faze în echilibru, numărul variabilelor independente este unu. Putem alege drept parametru independent , de exemplu temperatura sistemului. Toate celelalte mărimi (presiunea de echilibru, volumele molare pentru cele două faze etc.) sînt funcții de temperatură. În acest paragraf ne ocupăm de diagramele p, T. O astfel de diagramă se construiește în felul următor : într-un sistem rectangular de coordonate (p, T) se dau curbele cărora le aparțin parametri de stare ai sistemului cu două faze în echilibru. Astfel,

în diagramă se arată curba de tensiune de vapori a lichidului, care corespunde echilibrului lichid-vapori, curba de tensiune de vapori a corpului solid, care corespunde echilibrului solid-gaz, curba de topire, care corespunde unui echilibru lichid-solid şi în sfîrşit curbele care corespund echilibrului a două modificări cristaline a substanţei date. În diagramă apar puncte numite *triple*, prin care trec trei curbe de echilibru. Se poate arăta foarte uşor că prin punctul de intersecţie a două curbe de echilibru trece neapărat şi o a treia curbă de echilibru. Curba I, de exemplu, corespunde echilibrului între fazele a şi b, iar curba II corespunde echilibrului între fazele b şi c. Punctul de intersecţie a acestor curbe reprezintă o stare în care sînt în echilibru trei faze : fazele a, b şi c. Prin urmare acest punct este un punct al curbei de echilibru referitor la echilibrul între fazele a şi c.

În acest paragraf vom da diagrama de fază p, T pentru unele substanţe.

A. Apa. În figura 9 este dată diagrama de fază a apei pentru presiuni normale. OS este curba de tensiune de vapori a fazei solide, OP este curba de tensiune pentru faza lichidă, iar OT este curba de topire. O este un punct triplu referitor la echilibrul : solid-lichid-vapori. După cum se vede din diagramă, curba de tensiune de vapori a corpului solid este mai abruptă în punctul triplu decît curba de tensiune de vapori a lichidului. Acest fapt poate fi explicat în felul următor : în starea corespunzătoare punctului triplu, substanţa în stare solidă poate fi adusă direct în stare gazoasă, dar poate fi adusă în starea finală şi prin alte două procese. În primul proces solidul se topeşte, în al doilea proces lichidul este evaporat. Conform legii lui Hess avem

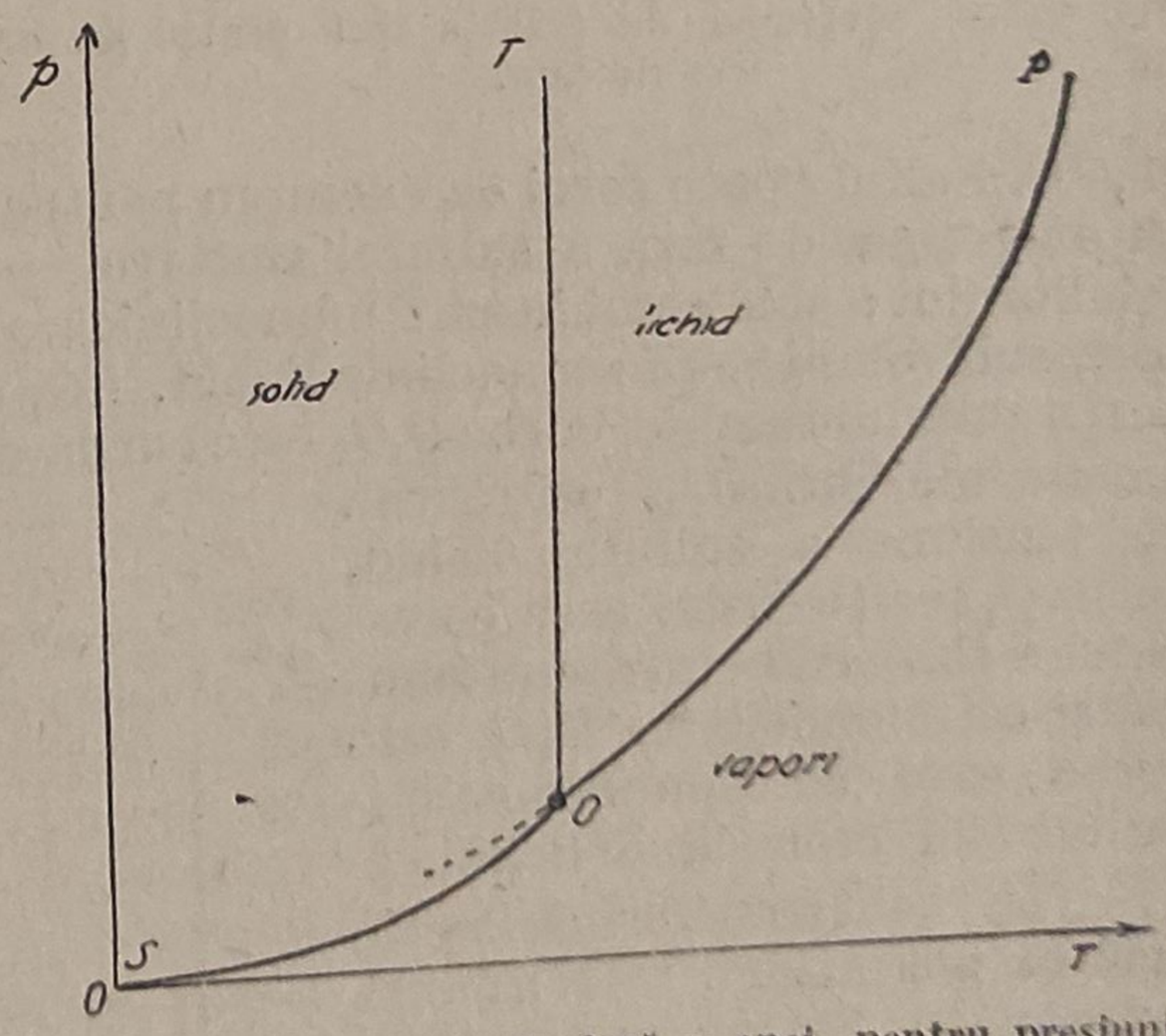


Fig. 9. — Diagrama de fază a apei pentru presiuni normale.

$$Q_s = Q_t + Q_v.$$

Deci efectul termic de sublimare este întotdeauna mai mare (în punctul triplu) decît efectul termic de vaporizare, prin urmare curba de tensiune de vapori a solidului este mai abruptă ca a lichidului.

În figura 10 este redată diagrama de fază a apei pentru presiuni ridicate.

În diagramă curbele de tensiuni de vapori sînt foarte apropiate de axa T şi din acest motiv nu au mai fost reprezentate. Domeniul de existenţă a gheţii III este mărginit de un patrulater cvasirectiliniu, vîrfurile A' şi B' avînd coordonatele —34°C, 2 170 atm, respectiv —24,3°C, 3510 atm.

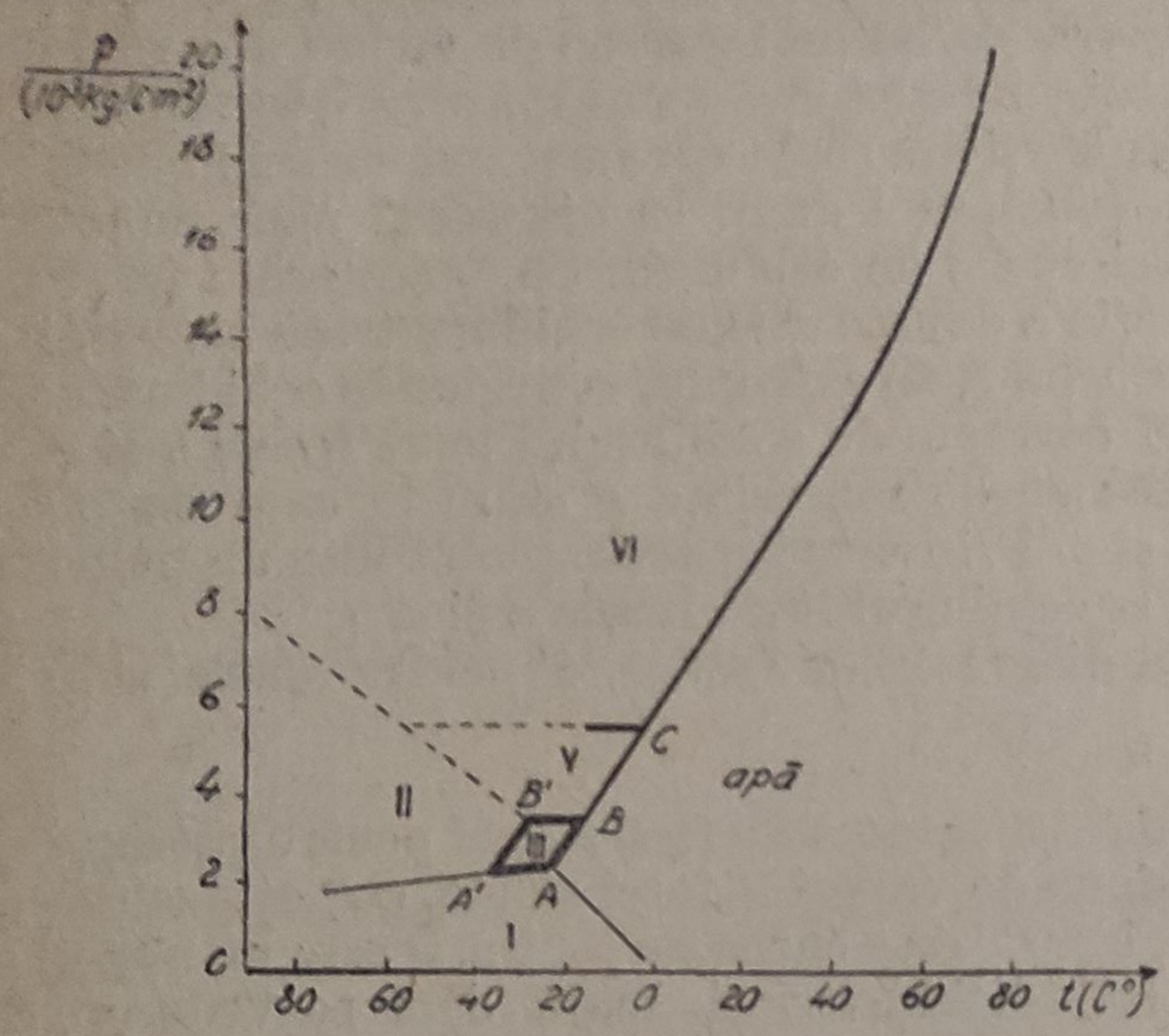


Fig. 10. — Diagrama de fază a apei pentru presiuni ridicate.

Menționăm, că punctul triplu al apei, cu temperatura $T_{tr} = 273{,}15°K$, a fost propus drept originea scării termometrice, în locul punctului de topire a gheții la presiunea $p = 760$ mm Hg, pentru care la a VIII-a conferință internațională de măsuri și greutăți (1948) a fost stabilită temperatura $T_t = 273,\ 15°K$.

B. **Sulful.** Diagrama de fază a sulfului este redată în figura 11. Sulful are două forme alotropice: sulful rombic și sulful monoclinic. Pentru presiunea de 1 atm, temperatura de transformare este 95,5°C. Sulful poate servi ca exemplu pentru transformările enantiotropice. În diagrama de fază a sulfului sînt trei puncte triple, corespunzătoare echilibrului: sulf rombic-sulf monoclinic-vapori, sulf monoclinic-lichid-vapori, sulf rombic-sulf monoclinic-lichid. RO_1 este curba de tensiune de vapori a sulfului rombic, curba O_1O_2 este curba de tensiune de vapori a sulfului monoclinic, curba O_2P este curba de tensiune a sulfului lichid, curba O_1D este curba care corespunde echilibrului între sulf rombic și cel monoclinic, O_2D este curba care corespunde echilibrului sulf monoclinic-lichid.

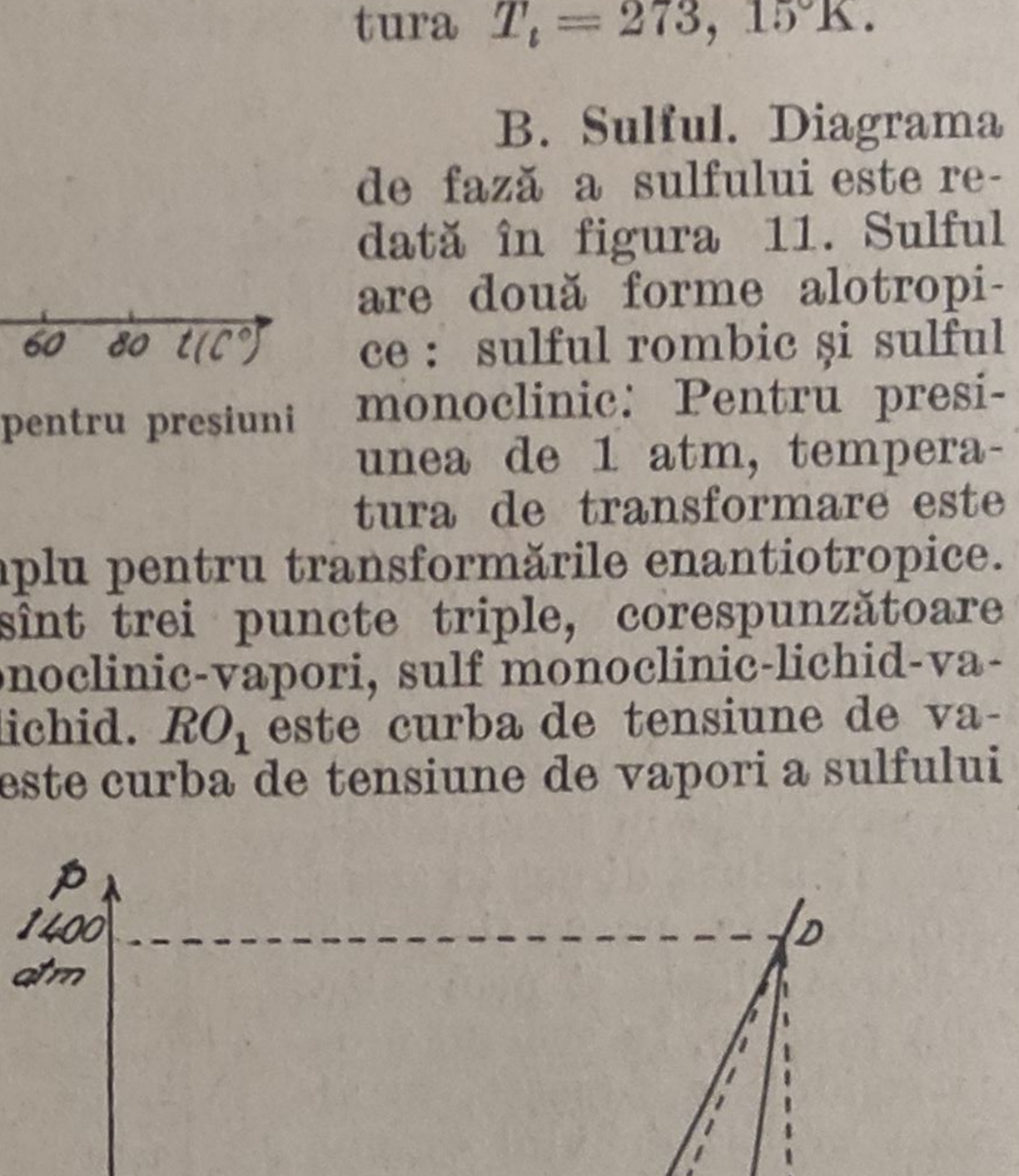


Fig. 11. — Diagrama de fază a sulfului.

În cazul transformărilor de fază se pot atinge stări numite *metastabile*. Starea metastabilă este caracterizată prin următoarele:

1) pentru starea metastabilă sînt valabile inegalitățile termodinamice stabilite în paragraful 3.11;

2) substanța poate trece într-o stare mai stabilă, în care potențialul ei termodinamic are o valoare mai mică.

Exemple pentru aceste stări găsim şi în cazul sulfului. Sulful rombic este instabil peste temperatura de 95,5°C, însă sulful rombic poate fi supraîncălzit. Printr-o încălzire rapidă se poate realiza ca transformarea sulfului rombic în cel monoclinic să nu aibă loc. În acest caz starea sistemului se va deplasa de-a lungul curbei punctate O_1O_3. Printr-o răcire rapidă, sulful lichid poate fi suprarăcit, astfel că din lichidul suprarăcit se separă cristale de sulf rombic. Sulful în starea de lichid suprarăcit este tot într-o stare metastabilă. Cele două curbe corespunzătoare stărilor metastabile se intretaie. Astfel apare un punct triplu metastabil în care sînt prezente trei faze: sulful rombic-lichid-vapori. Curba O_3D este curba punctului de topire a sulfului rombic supraîncălzit.

C. Transformare monotropică. Diagrama de stare corespunzătoare acestei transformări este dată în figura 12, pentru cazul cînd avem două forme alotropice.

În acest caz avem un punct triplu stabil (F) corespunzător echilibrului: modificaţia stabilă-lichid-vapori. Mai avem un punct triplu nestabil θ, format de curba de tensiune de vapori în întregime metastabilă $V'\theta$, curba metastabilă de topire $\theta\theta'$ şi curba de sublimare $S_2\theta$. Din diagramă se vede că la aceste substanţe pot să apară două puncte de topire. Dacă pornim de la modificaţia nestabilă, această modificaţie, la temperatura ei de topire, trece în stare lichidă. Din lichid se pot separa cristale ale modificaţiei stabile, cu temperatura mai mică decît temperatura de topire a modificaţiei stabile. Continuînd încălzirea şi atingînd temperatura de topire, modificaţia stabilă trece în starea de lichid. Din diagramă se mai vede că se pot prepara cristale ale modificaţiei instabile printr-o răcire rapidă a lichidului.

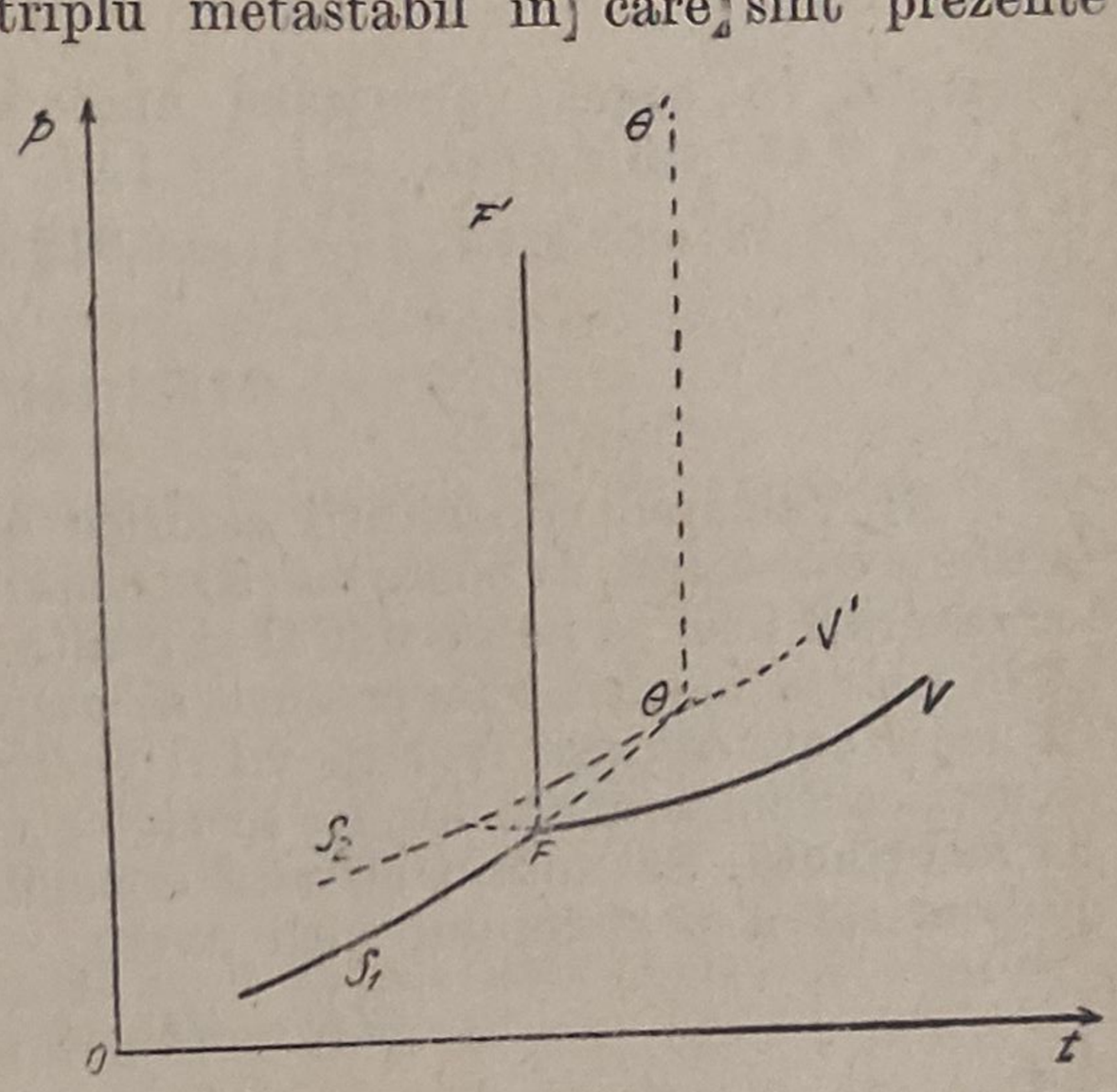


Fig. 12. — Diagrama de fază pentru o transformare monotropică.

§ 5.7. DEPENDENŢA CĂLDURILOR DE TRANSFORMARE DE TEMPERATURĂ. CAPACITATEA CALORICĂ A VAPORILOR SATURAŢI

A) Efectul termic al transformării de fază care are loc este dat de variaţia de entalpie a procesului,

$$Q_{tr} = H_2 - H_1.$$

Avînd în vedere că entalpiile depind de presiune şi de temperatură găsim

$$\frac{dQ_r}{dT} = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial H_1}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp_2}{dT}.$$

Pe baza ecuaţiei de mai sus, folosind relaţiile (1.29), (3.6), (5.4) obţinem

$$\frac{dQ_r}{dT} = (C_p)_2 - (C_p)_1 + \frac{Q_r}{T} - \frac{Q_r}{V_2 - V_1}\left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (5.11)$$

Exemplu. În cazul vaporizării apei la temperatura de 373°K avem $(c_p)_2 = 0{,}47$ cal/g.grad, $(c_p)_1 = 1{,}01$ cal/g.grad, $Q_v = 9\,702$ cal/moli, $\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p = 86{,}58$ cm³/grad, $\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p = 0{,}018$ cm³/grad. Din ecuaţia (5.11) găsim

$$\frac{dQ_v}{dT} = -\,11{,}52 \text{ cal/moli} \cdot \text{grad}.$$

B) Valoarea capacităţii calorice a vaporilor la volum constant şi presiune constantă, se poate da ca în cazul altor substanţe. În cazul vaporilor saturaţi însă se poate defini şi o altă capacitate calorică, presupunînd că în timpul măririi temperaturii se menţine starea saturată a vaporilor. În acest caz, căldura molară va fi energia care trebuie cedată vaporilor pentru ca temperatura lor să se ridice cu un grad şi starea saturată să fie menţinută. Să notăm această capacitate calorică cu h_2. Din expresia diferenţială a principiului întîi avem

$$\delta Q_2 = dU_2 + p_2 dV_2,$$

deci

$$h_2 = \frac{dU_2}{dT} + p_2\frac{dV_2}{dT}. \qquad (5.12)$$

Diferenţialele din această expresie (dU_2, dT, dV_2) se referă la cazul cînd starea de saturaţie a vaporilor este menţinută. Pentru faza 1 avem

$$h_1 = \frac{dU_1}{dT} + p_2\frac{dV_1}{dT}. \qquad (5.13)$$

Dacă se scad ecuaţiile (5.12) şi (5.13) găsim

$$h_2 - h_1 = \frac{d(U_2 - U_1)}{dT} + p_2\frac{d(V_2 - V_1)}{dT}.$$

Din ecuaţia (5.4) găsim

$$U_2 - U_1 + p_2(V_2 - V_1) = Q_v = T(V_2 - V_1)\frac{dp_2}{dT}.$$

Din această ecuaţie, prin derivare în raport cu T, găsim

$$\frac{dQ_v}{dT} = \frac{d(U_2 - U_1)}{dT} + p_2\frac{d(V_2 - V_1)}{dT} + (V_2 - V_1)\frac{dp_2}{dT}.$$

Prin urmare

$$h_2 - h_1 = \frac{dQ_v}{dT} - (V_2 - V_1)\frac{dp_s}{dT}.$$

h_1 este în bună aproximaţie egal cu $(C_p)_1$. Avînd în vedere ecuaţia (5.4) găsim deci

$$h_2 = (C_p)_1 + \frac{dQ_v}{dT} - \frac{Q_v}{T}. \qquad (5.14)$$

În cazul vaporilor de apă, pentru temperatura T = 373°K, avem: $(C_p)_1 = 18{,}18$ cal/moli·grad, $dQ_v/dT = -11{,}52$, $Q_v = 9\,702$ cal/moli. Deci, pe baza ecuaţiei (5.14), găsim

$$h_2 = -1{,}07 \text{ cal/g. grad.}$$

Faptul că în starea saturată capacitatea calorică a vaporilor de apă este negativă înseamnă că se poate ridica temperatura lor cu un grad, astfel ca sistemul să cedeze energie mediului înconjurător. Aceasta înseamnă că vaporii de apă la comprimare adiabatică se supraîncălzesc. În caz de destindere are loc o condensare. Prin urmare în cazul comprimării adiabatice ajungem la o fază de vapori nesaturaţi, cu temperatura mai ridicată decît în starea iniţială. Pentru a aduce vaporii de apă în starea saturată, sistemul trebuie să cedeze energie mediului înconjurător. Cu alte cuvinte, în procesul ridicării temperaturii vaporilor saturaţi — menţinînd starea de saturare — mediul înconjurător trebuie să primească energie prin efect termic.

În majoritatea cazurilor însă se întîmplă fenomenul invers, deci la o comprimare adiabatică are loc o condensare.

§ 5.8. TEORIA TERMODINAMICĂ A ELECTROSTRICŢIUNII

Să examinăm următorul sistem: două plăci de condensator sînt legate de polii unui element galvanic cu forţa electromotoare constantă. În acest caz, între plăcile condensatorului va fi un cîmp electrostatic omogen. Plăcile sînt introduse în parte în lichid (fig. 13). O parte a lichidului deci se află între plăcile condensatorului, unde există un cîmp electrostatic, cealaltă parte a lichidului găsindu-se într-un domeniu unde nu există cîmp electrostatic.

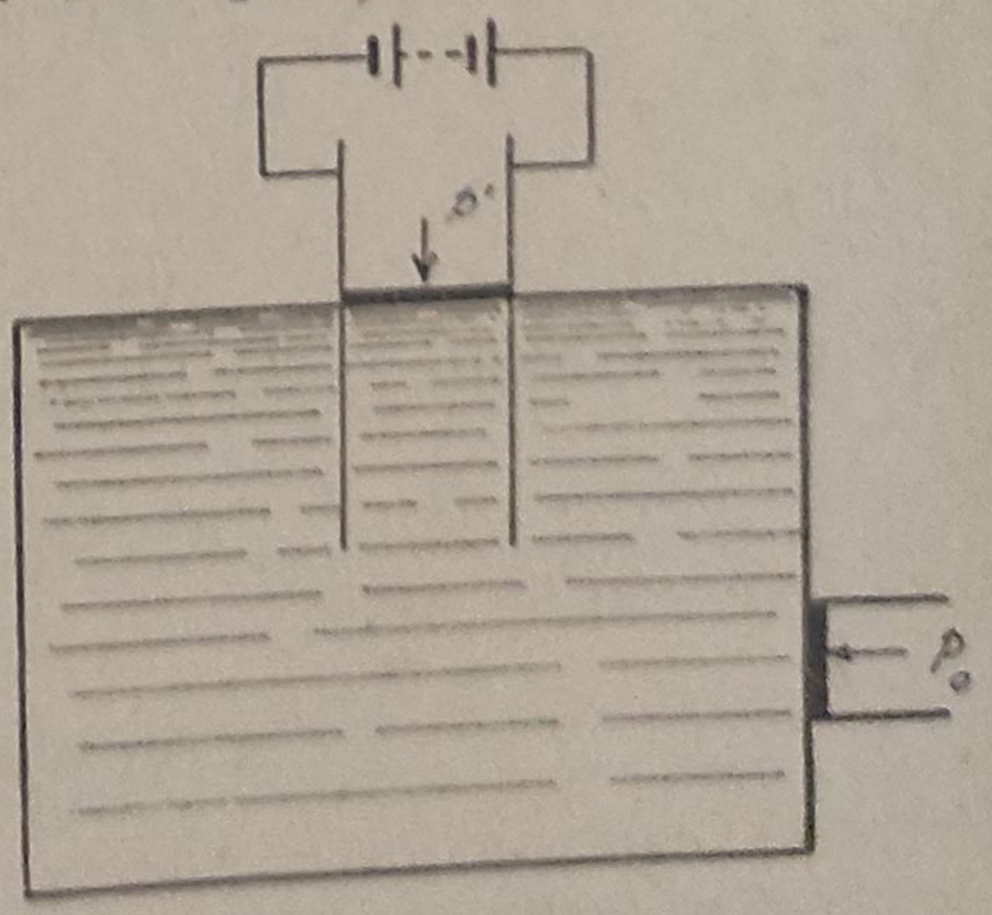


Fig. 13.— Schema instalaţiei pentru studiul electrostricţiunii.

Dacă nu se realizează un cîmp electrostatic între plăcile condensatorului, în starea de echilibru lichidul este la acelaşi nivel în cele două domenii. Dacă se realizează cîmpul electrostatic, pentru a menţine lichidul

în cele două domenii la același nivel presiunile exercitate în cele două domenii trebuie să fie diferite. Să notăm presiunea de echilibru între plăci cu p' și în afară de plăci cu p_0.

Cele două părți ale sistemului pot fi considerate ca faze diferite ale unei substanțe. Deoarece potențialul termodinamic este parametrul de intensitate a procesului de transport de materie, în starea de echilibru trebuie să avem relația

$$G_1(T,\ E,\ p') = G_0(T,\ p_0),$$

unde G_1 și G_0 sînt potențialele termodinamice ale unui mol de substanță în cîmpul electrostatic, respectiv în afara cîmpului electrostatic iar E este valoarea absolută a vectorului de intensitate a cîmpului electric. Să dăm cîteva relații referitoare la funcția G_1. Pentru cazul cînd au loc efectele electric, termic și mecanic, pentru variația energiei interne avem

$$dU' = T\,dS - p\,dV + VE\,dP.$$

Din această ecuație obținem

$$d(U' + pV - TS - VEP) = -SdT + Vdp - VPdE.$$

Funcția din paranteză este funcția G_1. Pentru această funcție avem deci

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_{T,\,E} = V, \qquad \left(\frac{\partial G_1}{\partial E}\right)_{p,\,T} = -VP. \tag{5.15}$$

Pentru funcția G_0 avem $G_0\ (T,\ p_0) = G_1(T,\ 0,\ p_0)$. Prin urmare condiția de echilibru poate fi scrisă în forma

$$G_1(T,\ E,\ p') - G_1(T,\ 0,\ p_0) = 0.$$

Dacă se ia diferențiala ambelor părți din această ecuație pentru T constant, folosind relațiile de sub (5.15), găsim

$$-VP\ dE + Vdp' = 0,$$

de unde

$$\frac{dp'}{dE} = P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E.$$

Din această ecuație, prin integrare, obținem

$$p' - p_0 = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2.$$

§ 5.9. FENOMENE CRITICE

La deplasarea pe curba de echilibru lichid-vapori spre domeniul presiunilor înalte, deosebirea între proprietățile celor două faze scade, iar în punctul critic dispare complet. În punctul critic avem $H_l = H_v$,

$V_l = V_v$. Existența unei temperaturi deasupra căreia diferența între lichid și vapori dispare a fost descoperită de D.I. Mendeleev în 1860. În figurile 14 și 15 sînt reprezentate curbele de tensiune de vapori

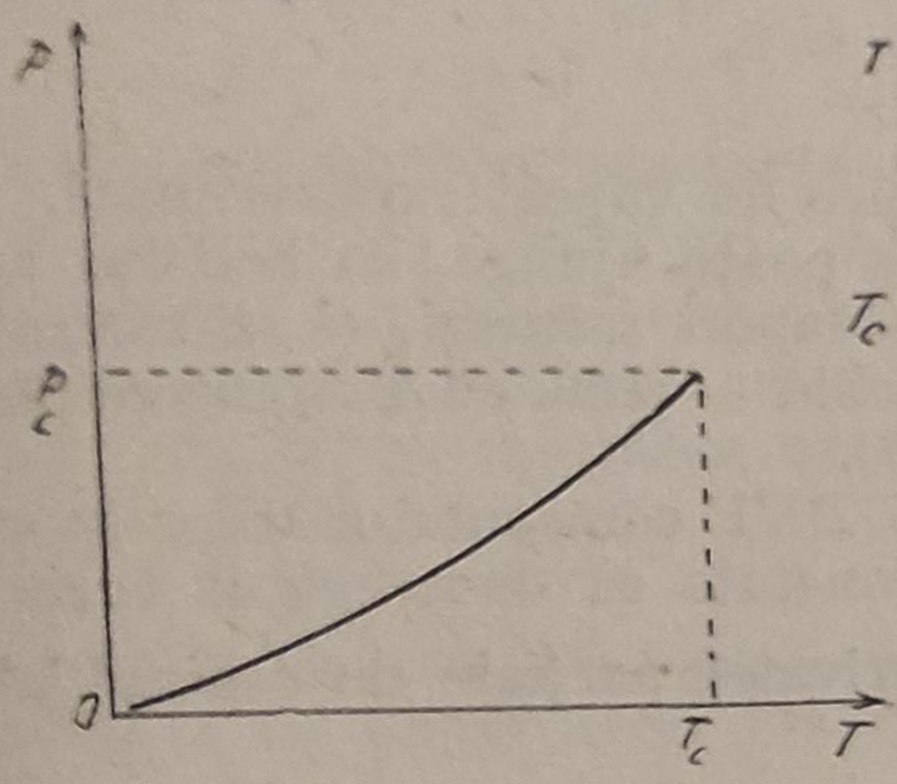


Fig. 14. — Forma curbei de tensiune de vapori a lichidelor.

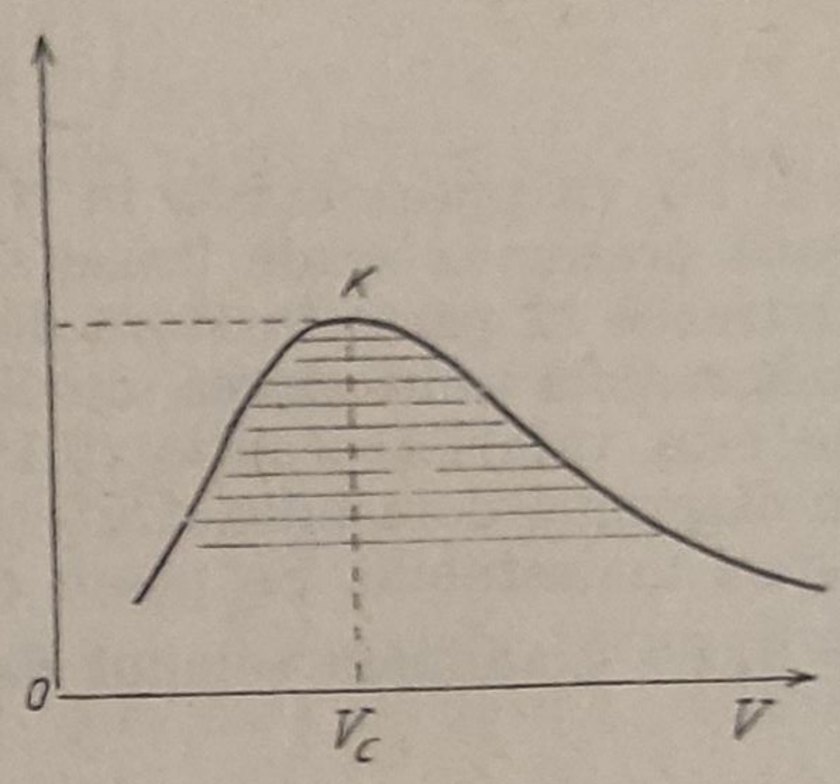


Fig. 15. — Variația volumelor molare cu temperatura pentru fazele coexistente lichid-vapori.

ale lichidului, care se termină în punctul critic, respectiv volumele molare pentru faza lichidă și de vapori în funcție de temperatură. Se mai pot da volumele molare ale fazelor în funcție de presiune (presiunea de echilibru). Această dependență este arătată în figura 16.

Să stabilim cîteva relații referitoare la starea critică.

Să examinăm procesele care au loc în sistem la temperatură constantă (mai mică decît temperatura critică T_c). Izoterma gazului taie curba KV intr-un punct e (fig. 16). Punctul e reprezintă starea în care în sistem se află vapori saturați. Dacă continuăm comprimarea vaporilor, comprimarea făcîndu-se încet, apare o altă fază, faza lichidă. Cantitatea relativă a lichidului crește pînă cînd în starea b în sistem va fi numai o singură fază — faza lichidă. După comprimarea ulterioară, în sistem rămîne o singură fază, faza lichidă. Dacă comprimarea sistemului se face cu viteză mare, se poate întîmpla, ca, după atingerea punctului e, să nu apară faza lichidă, sistemul conținînd o singură fază — vapori suprasaturați. Stările atinse după atingerea punctului e sînt stări metastabile. Pentru starea metastabilă este valabilă inegalitatea

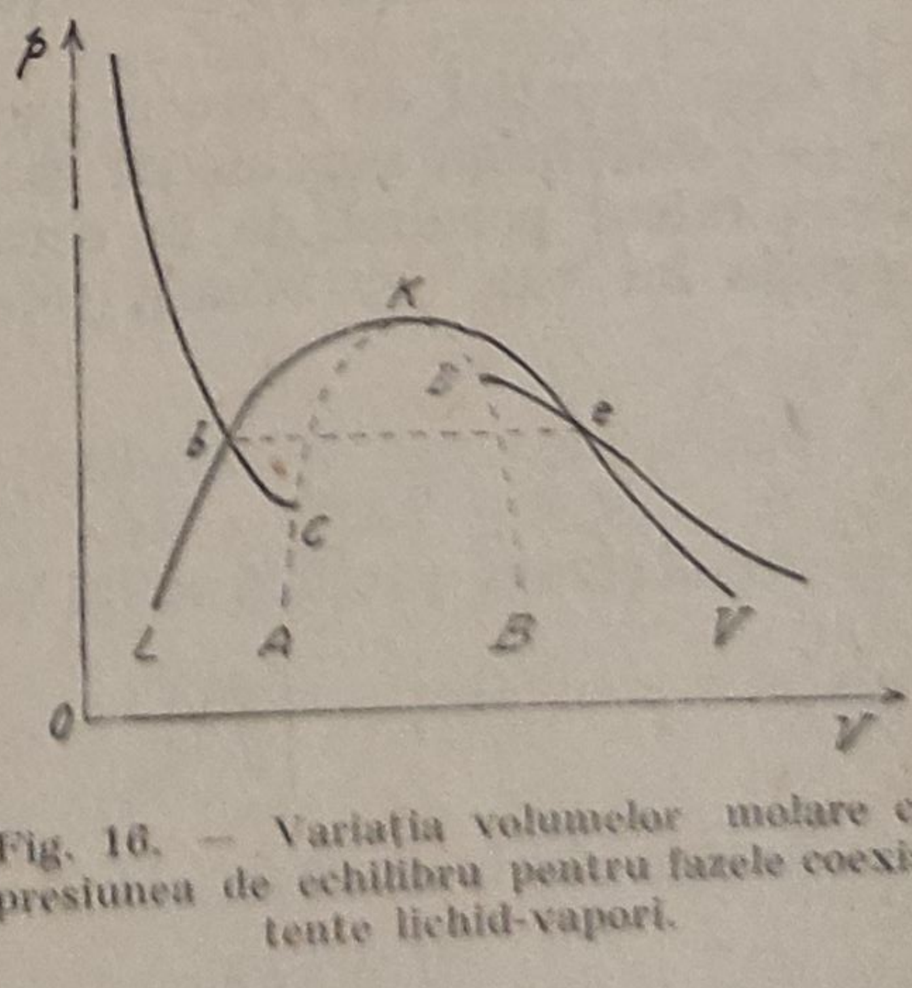


Fig. 16. — Variația volumelor molare cu presiunea de echilibru pentru fazele coexistente lichid-vapori.

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0.$$

Starea metastabilă poate exista atît timp cît inegalitatea are loc. Dacă atingem starea în care

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{5.16}$$

substanța nu va putea exista în stare de vapori suprasaturați.

Dacă presiunea scade brusc se poate ajunge, ca lichidul în starea b să nu treacă în parte în stare de vapori saturați, ci să rămînă într-o stare metastabilă — în starea de lichid — pînă cînd ajungem în starea C, unde este valabilă ecuația (5.16).

În diagramă domeniile AKL și BKV corespund stărilor în care pot exista stări metastabile. Se poate constata că de-a lungul curbei AKB $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$. Să examinăm semnul derivatei parțiale de ordinul al doilea

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T.$$

În punctul C această derivată parțială are valoare pozitivă. Putem afirma același lucru pentru curba KA (exclusiv punctul K). Pentru punctul D derivata parțială de ordinul al doilea are valoare negativă. Putem afirma același lucru despre punctele de pe curba KB (exclusiv punctul K). Din cele stabilite reiese că pentru punctul critic avem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} < 0. \tag{5.17}$$

Pe baza ecuației de stare a gazului și folosind cele două ecuații (5.17), se pot determina parametrii care aparțin punctului critic. Să efectuăm acest calcul pornind de la ecuația de stare a lui van der Waals. Din ecuația lui van der Waals, referitor la un mol de substanță, rezultă

$$p = \frac{RT_c}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \tag{5.18}$$

Pentru derivata parțială a lui p în raport cu V găsim

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \tag{5.19}$$

iar pentru derivata parțială de ordinul al doilea

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \tag{5.20}$$

Din ecuațiile (5.18), (5.19), (5.20) găsim

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}, \quad V_c = 3b, \quad p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \tag{5.21}$$

La a doua şi a treia relaţie (5.17) se poate ajunge şi pe o altă cale, diferită de cea urmată în acest paragraf. De această problemă ne vom ocupa în paragraful următor.

§ 5.10. INEGALITĂŢI TERMODINAMICE PENTRU PUNCTUL CRITIC

În paragraful 3.11 am arătat că pentru o variaţie, în decursul căreia un corp care este în echilibru trece într-o stare în care nu mai este în echilibru cu mediul înconjurător, avem înegalitatea

$$\Delta U - T\Delta S + p\Delta V > 0.$$

Prin dezvoltare în serie am arătat (§ 3.11) că expresia din membrul întîi al inegalităţii, în primă aproximaţie, este dată de forma patratică

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2.$$

Să studiem această expresie în punctul critic. Avînd în vedere că

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V},$$

putem afirma că $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V$ nu se poate anula, deoarece C_V în punctul critic nu este infinit (Pentru a ridica temperatura sistemului cu un grad, este nevoie de un efect termic prin care are loc un schimb de energie de valoare finită). Pe de altă parte, din faptul că $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$, rezultă că:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 = 0. \tag{5.22}$$

Dar dacă are loc egalitatea (5.22) forma patratică de mai sus nu poate fi pozitiv definită. Deoarece inegalitatea $\Delta U - T\Delta S + p\Delta V > 0$ are loc, forma patratică de mai sus trebuie să aibă valoarea zero:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta V\,\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2 = 0. \tag{5.23}$$

Din relaţiile (5.22) şi (5.23) obţinem

$$\frac{1}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S) + \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}(\Delta V)\right)^2 = \frac{1}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial S^2}}\left[\Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\right]^2 = 0. \tag{5.24}$$

Deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, din relaţia (5.24) obţinem $\Delta T = 0$. Aceasta înseamnă că trebuie să trecem de la starea de echilibru la o stare de ne-

echilibru, păstrînd temperatura constantă. Dacă temperatura este constantă, inegalitatea $\Delta U - T\Delta S + p\Delta V > 0$ se poate scrie sub forma

$$\Delta F + p\Delta V > 0. \tag{5.25}$$

Să exprimăm pe F în funcție de V și T, și să dăm variația lui F corespunzător variației ΔV. Prin dezvoltare în serie avem

$$\Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Delta V + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_T (\Delta V)^3 +$$
$$+ \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\right)_T (\Delta V)^4 + \ldots = -p\Delta V - \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 -$$
$$- \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^3 - \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\Delta V)^4 - \ldots$$

Deoarece $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$, inegalitatea (5.25) ia forma

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\Delta V)^4 + \ldots < 0. \tag{5.26}$$

Deoarece în punctul critic

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

pentru ca inegalitatea (5.26) să aibă loc trebuie să avem

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0.$$

Rezultatul obținut este în concordanță cu rezultatele obținute în paragraful precedent.

§ 5.11. ÎNSUȘIRILE MATERIEI ÎN APROPIEREA STĂRII CRITICE

Pentru starea critică avem relațiile (5.17). Să introducem mărimile $T - T_c = t$, $V - V_c = v$. Dacă se dezvoltă în serie expresia lui $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ în jurul punctului critic, găsim

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = At + Bv^2. \tag{5.27}$$

Deoarece derivata parțială de ordinul al treilea a lui p în raport cu V este negativă, B trebuie să aibă o valoare pozitivă.

Pe de altă parte, dacă T este diferit de temperatura critică,

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0.$$

Avînd în vedere acest fapt găsim că $A > 0$. Din ecuaţia (5.27), prin integrare în raport cu v, găsim

$$p = -At\,v - \frac{B}{3}v^3 + f(t).$$

Dacă t este negativ, deci temperatura este mai mică decît temperatura critică, la t constant avem trei rădăcini (v_1, v_2, v_3). Fie v_1 (corespunzător stării de vapori) rădăcina cea mai mare, iar v_2 (corespunzător stării de lichid) rădăcina cea mai mică.

Prin experienţe s-a stabilit, că într-un interval mare de temperatură este valabilă relaţia

$$\frac{d_v + d_l}{2} = d_c + kt,$$

unde d_v, d_l sînt respectiv densităţile pentru vapori şi lichid, d_c densitatea în starea critică, iar k o constantă. În general k este cu un ordin de mărime mai mic decît d_c şi din acest motiv, în apropierea punctului critic, în bună aproximaţie, avem $v_1 = -v_2$. Deci avem ecuaţia

$$Atv_1 + \frac{Bv_1^3}{3} = -Atv_1 - \frac{Bv_1^3}{3},$$

de unde

$$At + \frac{B}{3}v_1^2 = 0.$$

Din această ecuaţie rezultă

$$v_2 = -v_1 = -\sqrt{\frac{-3At}{B}}.$$

Deci, în apropierea punctului critic, diferenţa între volumul molar şi volumul molar critic este proporţională cu $\sqrt{T_c - T}$. Deoarece $\lim_{T \to T_c} \frac{dp}{dT}$ are o valoare finită, putem afirma că şi Q_c este proporţional cu $\sqrt{T_c - T}$.

§ 5.12. TEOREMA STĂRILOR CORESPONDENTE

Să introducem în loc de variabilele T, p, V, variabilele T', p', V' prin relaţiile

$$T' = \frac{T}{T_c}, \quad p' = \frac{p}{p_c}, \quad V' = \frac{V}{V_c}.$$

T', p', V' se numesc parametrii reduşi. Dacă pentru două substanţe valorile parametrilor reduşi sînt aceleaşi, spunem că substanţele sînt în stări corespondente. Se pune următoarea problemă : deoarece starea unui corp cu un singur component este dată de doi parametri, se poate oare realiza ca din egalitatea a doi parametrii de stare reduşi să rezulte egalitatea pentru al treilea parametru de stare?

Aceasta poate avea loc numai în cazul cînd pentru toate substanţele există o singură ecuaţie de stare, care face legătura între parametrii reduşi şi în care nu figurează date referitoare la natura substanţei din care este format corpul.

Teorema stărilor corespondente spune că o astfel de ecuaţie de stare există. Practica arată că această teoremă nu este strict valabilă, dar în multe cazuri ne dă o aproximaţie bună.

Din punct de vedere matematic putem afirma că fiecare ecuaţie de stare, care conţine trei parametri fizici, satisface cerinţele teoremei stărilor corespondente. De fapt parametrii critici pot fi exprimaţi cu ajutorul acestor parametrii; deci, pe baza acestor relaţii, în loc de cei trei parametrii pot fi introduşi parametrii critici.

De exemplu în cazul ecuaţiei Van der Waals găsim

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T'.$$

Pe lîngă ecuaţia lui Van der Waals pot fi folosite şi alte ecuaţii de stare. De exemplu pentru presiuni mici poate fi aplicată, în bună aproximaţie, ecuaţia lui Berthelot

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}.$$

La presiuni mari se poate aplica ecuaţia lui Redlich şi Kwong

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\, V(V + b)}.$$

Subliniem faptul că din cele de mai sus nu rezultă valabilitatea riguroasă a teoremei stărilor corespondente, deoarece ecuaţiile de stare de mai sus pot fi aplicate numai în anumite domenii ale parametrilor de stare şi chiar în domeniul lor de aplicabilitate dau valori aproximative.

§ 5.13. ÎNSEMNĂTATEA TEOREMEI STĂRILOR CORESPONDENTE

Folosirea teoremei stărilor corespondente ne este de mare folos, cînd avem de-a face cu un gaz pentru care nu avem destule date experimentale. După cum am arătat în paragraful 3.4 măsurătorile în legătură cu factorul de compresibilitate au o importanţă foarte mare. Factorul de compresibilitate este definit prin relaţia

$$z = \frac{pV}{RT}. \tag{5.28}$$

Prin introducerea parametrilor reduşi, expresia (5.28) poate fi scrisă în forma

$$z' = \frac{p'V'}{T'},$$

unde

$$z' = \frac{z}{z_0}, \text{ cu } z_0 = \frac{p_0 V_0}{RT_0}.$$

z_0 are pentru gaze valoare apropiată de 0,28.

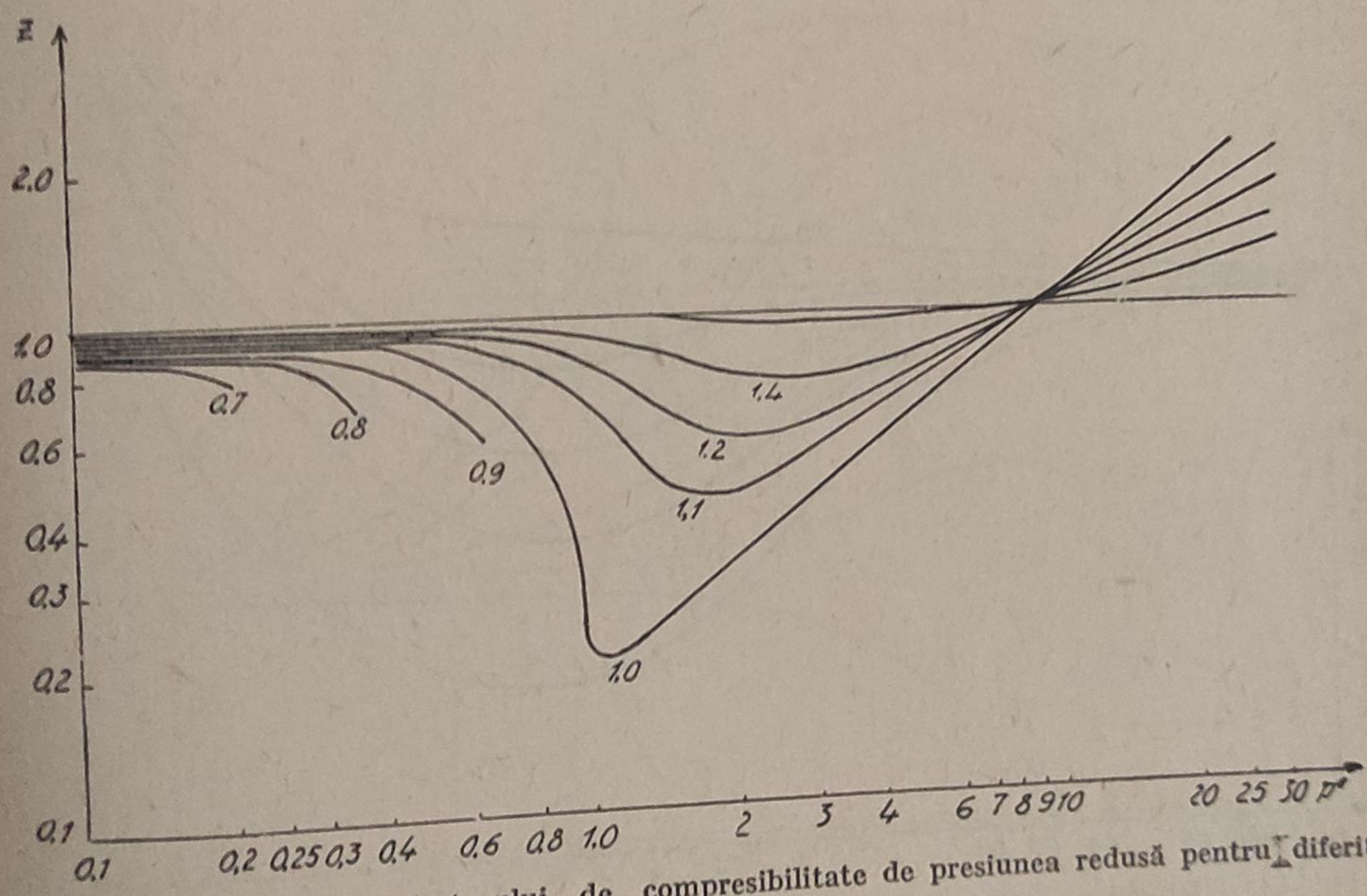


Fig. 17. — Dependenţa factorului de compresibilitate de presiunea redusă pentru diferite temperaturi reduse.

În practică se dă z în funcţie de p', pentru T' constant. Folosind diagrama din figura 17 se pot rezolva direct două probleme : 1) fiind dat p şi T, să căutăm valoarea corespunzătoare a lui V; 2) fiind dat V şi T să căutăm valoarea corespunzătoare a lui p.

Dacă este dat p şi T, calculăm valorile parametrilor reduşi, p' şi T'. Din diagramă se află valoarea z corespunzătoare acestor mărimi. Dacă cunoaştem pe z, p şi T din ecuaţia

$$z = \frac{pV}{RT},$$

se poate afla imediat V.

La rezolvarea problemei a doua procedăm în felul următor:
Din ecuația (5.28) rezultă

$$p' = z \frac{RT}{p_c V}.$$

Această ecuație este ecuația unei drepte din diagrama z, p'. Se ia această dreaptă și se caută punctul de intersecție a dreptei și a izotermei corespunzătoare temperaturii T'. Punctul de intersecție, ne dă valoarea lui p'. Cu aceasta problema este rezolvată.

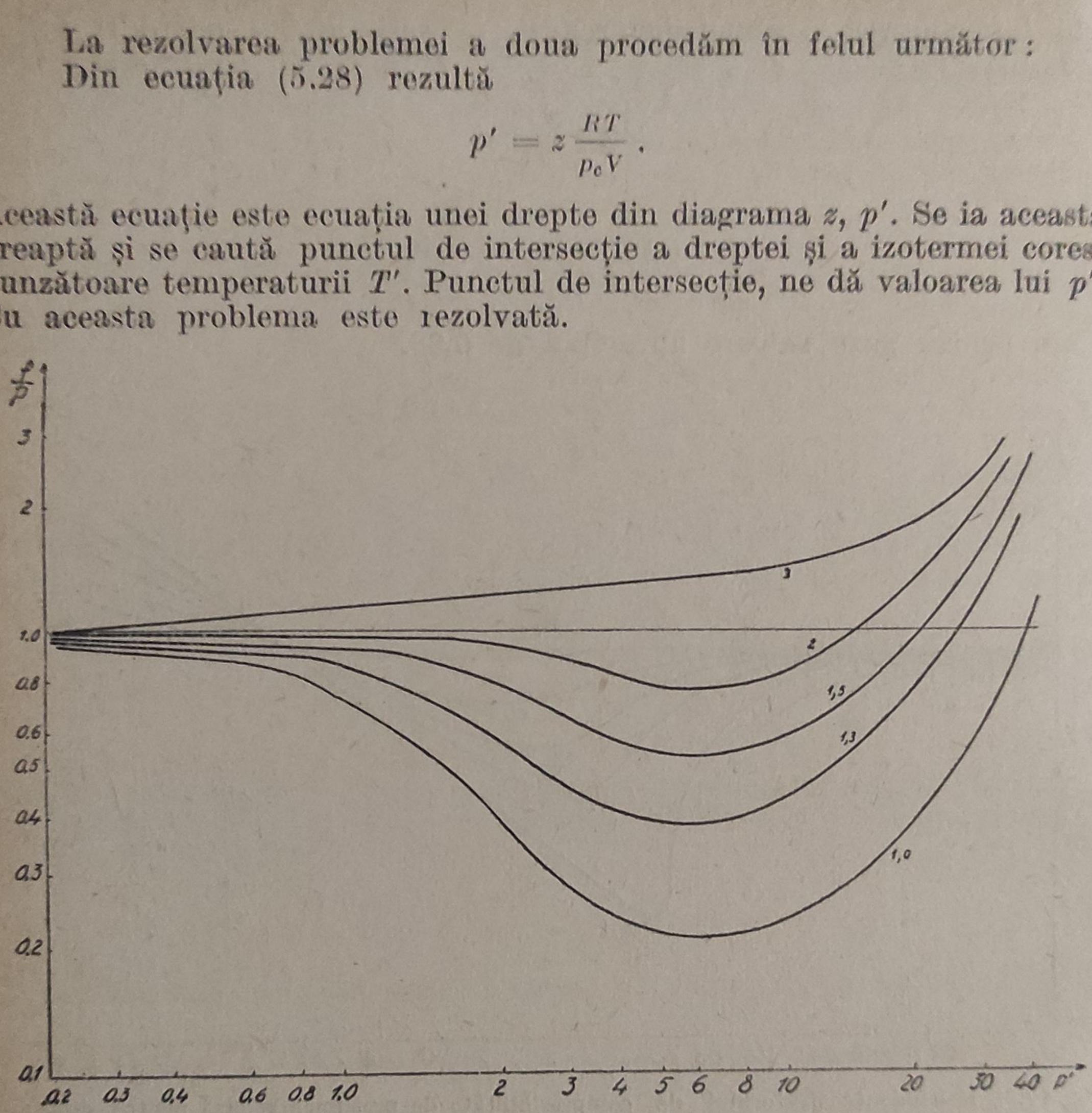


Fig. 18. — Dependența coeficientului de fugacitate de presiunea redusă pentru diferite temperaturi reduse.

A. **Fugacitatea.** Dacă în ecuația (3.18) în loc de p introducem pe p', găsim

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^{p'} \frac{z-1}{p'} dp'.$$

Folosind diagrama din figura 17 se poate da dependența coeficientului de fugacitate de presiunea redusă pentru diferite temperaturi (fig. 18).

B. **Entalpia.** Folosind ecuația (3.20) obținem

$$\frac{H(0, T) - H(p, T)}{T_c} = RT'^2 \int_0^{p'} \left(\frac{\partial z}{\partial T'}\right)_{p'} d \ln p'.$$

În diagrama din figura 19 s-a reprezentat $[H(O,\ T) - H(p,\ T)]/T_c$ în funcție de p' pentru valori T' constante.

C. **Capacitatea calorică.** Din ecuația (3.8), prin integrare, găsim

$$C_p(p,\ T) - C_p(0,\ T) = -\ T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T'^2}\right)_p dp.$$

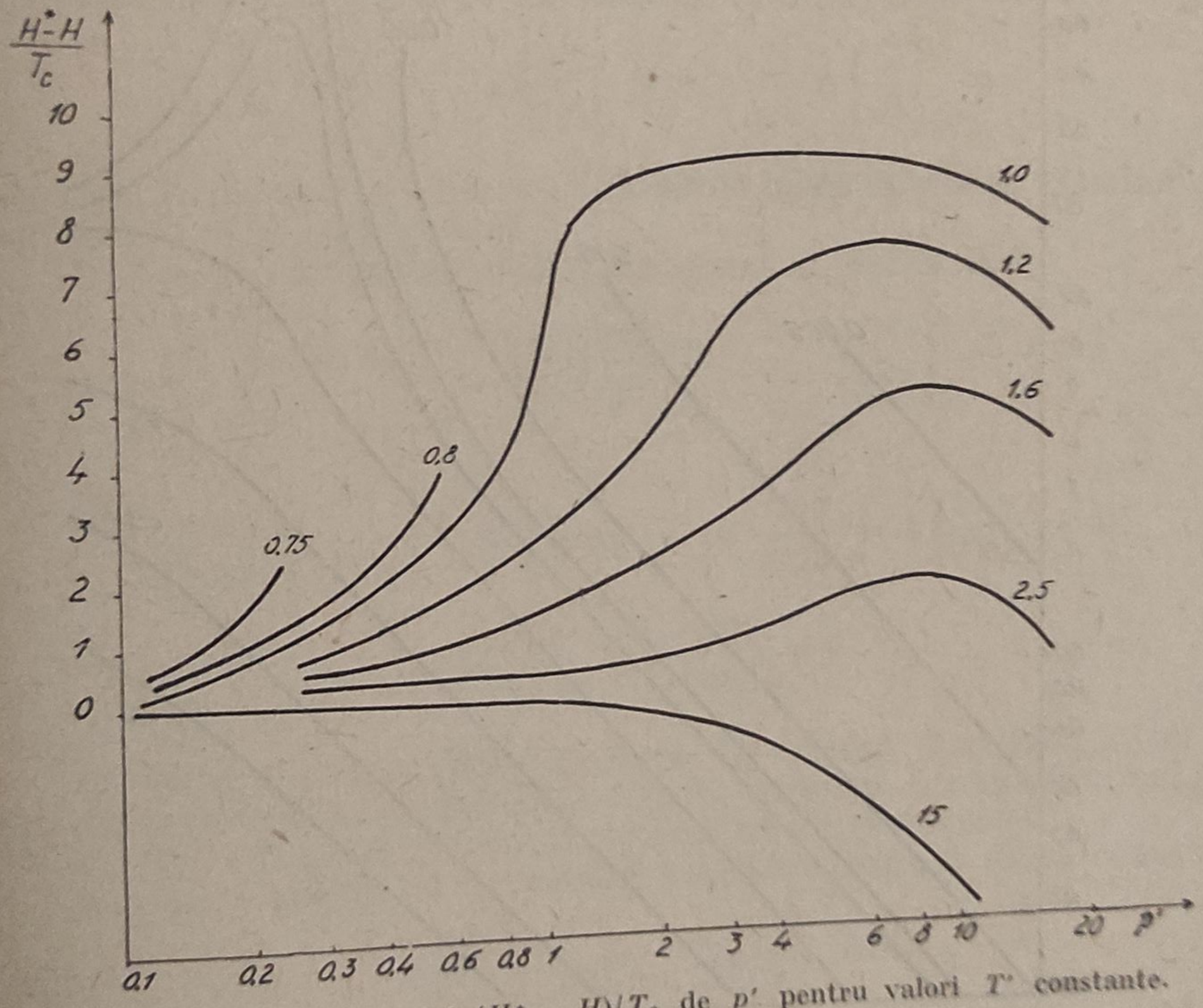


Fig. 19. — Dependența lui $(H^* - H)/T_c$ de p' pentru valori T' constante.

Din această ecuație, dacă se introduc parametrii reduși, obținem

$$C_p(p,\ T) - C_p(0,\ T) = -\ \frac{T'}{T_c}\, p_c \int_0^{p'} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T'^2}\right)_{p'} dp'.$$

Să dăm expresia lui $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T'^2}\right)_{p'}$. Avînd în vedere că $V = zRT/p$, obținem

$$\frac{p_c}{T_c}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T'^2}\right)_p = \frac{R}{p'}\left[T'\left(\frac{\partial^2 z}{\partial T'^2}\right)_p + 2\left(\frac{\partial z}{\partial T'}\right)_p\right].$$

Avînd în vedere acest rezultat obținem

$$C_p(p,\ T) - C_p(0,\ T) = -\ T'\int_0^{p'} \frac{R}{p'}\left[\left(\frac{\partial^2 z}{\partial T'^2}\right)_{p'} + 2\left(\frac{\partial z}{\partial T'}\right)_{p'}\right] dp'.$$

În diagrama din figura 20 este redată dependența lui $C_p(p, T) - C_p(0, T)$ de p' pentru diferite valori ale parametrului T''.

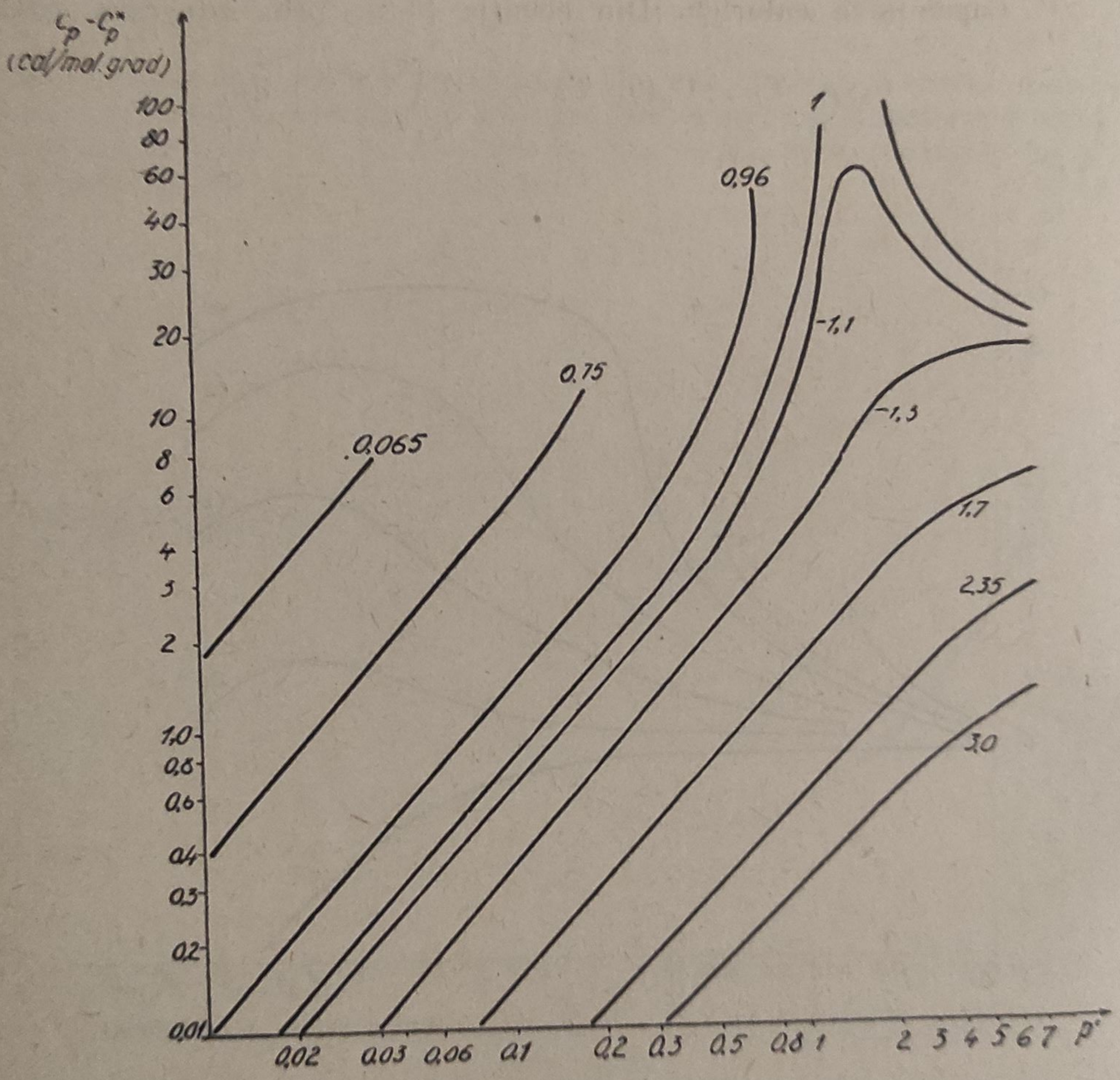


Fig. 20. — Dependența lui $C_p - C_p^*$ de p' pentru valori T' constante.

§ 5.14. TRANSFORMĂRI DE FAZĂ DE ORDINUL AL DOILEA

Transformările de fază se împart în două clase: transformări de fază de ordinul întîi și transformări de fază de ordinul al doilea.

Transformările de fază de ordinul întîi sînt caracterizate astfel: de-a lungul curbei de tranziție (de echilibru) mărimile potențialului termodinamic, luate pentru cele două faze, au valori egale, dar în punctele curbei de echilibru derivatele parțiale de ordinul intîi ale potențialului termodinamic sînt diferite pentru cele două faze în echilibru. Cu alte cuvinte, în cazul transformărilor de fază de ordinul întîi potențialul termo-

dinamic nu variază, dar are loc o variaţie de volum şi o variaţie de entropie.

Transformările de fază de ordinul al doilea se caracterizează prin faptul că în punctele de transformare potenţialele termodinamice ale celor două modificaţii, precum şi derivatele parţiale de ordinul întîi ale acestor funcţii, au valori egale, dar derivatele parţiale de ordinul al doilea suferă un salt, dacă trecem prin punctul de transformare.

Deci, la transformările de fază de ordinul întîi

$$\Delta G = 0, \qquad \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \neq 0, \qquad \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \neq 0,$$

unde prin Δ am scos în evidenţă că trebuie luată diferenţa valorilor corespunzătoare celor două faze.

La transformările de fază de ordinul al doilea însă

$$\Delta G = 0, \qquad \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0, \qquad \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = 0$$

şi

$$\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \Delta\left(-\frac{C_p}{T}\right) \neq 0, \qquad \Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p} = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \neq 0,$$

$$\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \neq 0.$$

În cazul transformărilor de fază de ordinul al doilea, la fel ca şi în cazul transformărilor de ordinul întîi, se pune următoarea problemă: cum variază temperatura de transformare cu presiunea?

Pentru a răspunde la această întrebare pornim de la ecuaţiile

$$\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0,$$

care au loc de-a lungul curbei de echilibru. Dacă se iau derivatele parţiale ale acestor ecuaţii în raport cu p, respectiv T, obţinem ecuaţiile

$$\Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\,dp + \Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p}\,dT = 0, \qquad \Delta\frac{\partial^2 G}{\partial p\,\partial T}\,dp + \Delta\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\,dT = 0.$$

Înlocuind derivatele parţiale de ordinul al doilea prin expresiile lor, obţinem

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = 0, \tag{5.29}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp - \frac{\Delta C_p}{T}\,dT = 0. \tag{5.30}$$

Avînd în vedere relațiile (1.29) și (1.30), din ecuațiile (5.29) și (5.30) obținem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\mathrm{K}}, \tag{5.31}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha}. \tag{5.32}$$

Din ecuațiile (5.31) și (5.32) mai rezultă

$$\Delta\mathrm{K}C_p + T\,V\,(\Delta\alpha)^2 = 0. \tag{5.33}$$

Să dăm cîteva exemple pentru transformările de fază de ordinul al doilea.

a) Transformarea substanței feromagnetice în substanță paramagnetică. Temperatura de transformare este temperatura Curie.

b) Pentru substanțele seignettoelectrice s-a constatat că există o temperatură Curie caracterizată prin următoarele : pentru temperaturi mai mici decît T_c substanța poate să existe în starea polarizată, și această stare este stabilă în absența cîmpului electric exterior ; pentru temperaturi mai mari decît T_c, starea în care substanța este polarizată poate să fie stabilă numai sub acțiunea cîmpului electric. Cînd temperatura corpului trece prin punctul Curie are loc o transformare de fază de ordinul al doilea.

c) Trecerea unui metal prin punctul (temperatura) corespunzător dispariției supraconductibilității (trecere se face în direcția temperaturilor crescătoare) reprezintă un exemplu pentru transformările de fază de ordinul al doilea.

d) Pentru unele aliaje și compuși chimici la o temperatură bine determinată are loc o trecere din starea ordonată (sau parțial ordonată) în starea dezordonată. Această trecere este o transformare de fază de ordinul al doilea.

e) Heliul în starea lichidă poate exista în două modificații : heliul I și heliul II. Transformarea reciprocă a heliului I și a heliului II constituie un exemplu pentru transformările de fază de ordinul al doilea.

§ 5.15. STUDIUL UNOR CAZURI SPECIALE DE TRANSFORMARE DE FAZĂ DE ORDINUL AL DOILEA

A. Substanțe seignettoelectrice. La majoritatea dielectricilor s-a constatat că valoarea constantei dielectrice este egală cu cîteva unități și în unele cazuri poate ajunge la valori apropiate de 100. Constanta dielectrică a dielectricilor solizi variază relativ puțin cu temperatura.

Există o grupă de dielectrici solizi, la care se observă o variație caracteristică a constantei dielectrice cu temperatura. Aceste substanțe au căpătat denumirea de substanțe seignettoelectrice. La temperaturi înalte pentru substanța seignettoelectrică titanatul de bariu ($BaTiO_3$), constanta dielectrică ε nu are o valoare excepțională deși este mare. La scăderea temperaturii însă pînă la temperatura T_c, constanta dielectrică

crește brusc — ajungînd la cîteva mii — iar după aceea scade din nou la valorile normale, pe măsura scăderii temperaturii. Împreună cu variația bruscă a constantei dielectrice are loc o variație la fel de bruscă a căldurii specifice.

S-a constatat, că la temperatura de transformare nu se produce nici variație de volum și nici nu are loc efect termic între corp și mediul înconjurător.

Prin măsurători de polarizare s-a arătat că, la o temperatură mai mare decît T_c, nu există o polarizare „spontană". Aceasta înseamnă că, în absența cîmpului, polarizarea P_0 raportată la un mol de substanță este nulă. Însă sub punctul Curie, substanța poate exista în stare polarizată chiar în absența cîmpului (poate avea loc o polarizare spontană) și această stare de polarizare spontană este stabilă.

De ce apare numai sub T_c polarizarea spontană?

Studiul roentgenografic a arătat că, la o temperatură mai mare decît T_c, titanatul de bariu are o rețea cubică. La temperatura T_c are loc o transformare a rețelei cubice într-o rețea tetragonală. Una dintre axe se lungește și celelalte două se scurtează. Variația lungimilor axelor este reprezentată în figura 21.

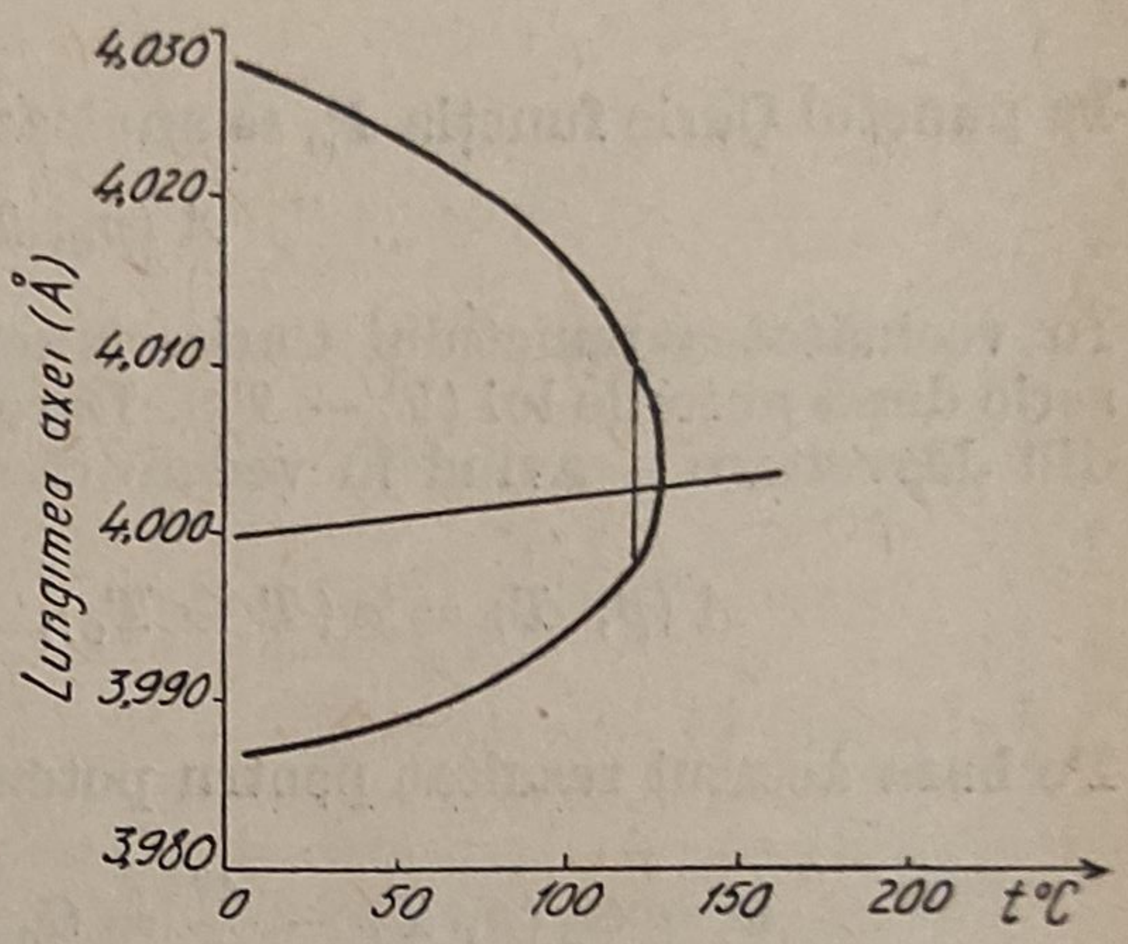


Fig. 21. — Variația lungimilor axelor cu temperatura pentru cristalul $BaTiO_3$.

În această transformare parametrii de stare a corpului variază în mod continuu. Însă simetria rețelei variază brusc în punctul Curie. Din acest motiv și polarizarea spontană va apare în mod brusc.

Să studiem comportarea substanței în jurul punctului Curie. În cele precedente am văzut că pentru stabilitatea unei stări a corpului cu un singur component este necesar să fie îndeplinită condiția ca potențialul termodinamic al corpului să aibe o valoare minimă. Dacă temperatura este mai mică decît T_c, potențialul termodinamic poate fi dat în funcție de T, p și P_0:

$$G = G(p,\ T,\ P_0).$$

În apropierea punctului Curie, cînd P_0 este încă mic, G poate fi dezvoltat în serie după P_0. Avînd în vedere că potențialul termodinamic nu depinde de sensul vectorului de polarizare dielectrică, în dezvoltarea funcției G pot apare numai termeni în care P_0 figurează cu exponenți pari:

$$G(p, T, P_0) = G_0(p, T) + A(p, T)\, P_0^2 + C(p, T)\, P_0^4 + \ldots$$

Dacă starea de polarizare spontană este stabilă, trebuie să avem

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P_0}\right)_{p,T} = 2P_0(A + 2CP_0^2) + \ldots = 0$$

și

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P_0^2}\right)_{p,T} > 0.$$

Dacă ne mărginim numai la primii termeni din dezvoltare, pentru starea stabilă cu polarizare spontană avem

$$P_0^2 = -\frac{A}{2C}.$$

În punctul Curie funcția P_0 se anulează, deci avem relația

$$A(p_C, T_C) = 0.$$

În vecinătatea punctului Curie, funcția $A(p, T)$ poate fi dezvoltată în serie după puterile lui $(T - T_C)$. Dacă ne mulțumim cu primii doi termeni din dezvoltare — avînd în vedere că primul termen se anulează — găsim

$$A(p, T) = a(T - T_C), \qquad \text{unde } a = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T=T_C}.$$

Pe baza acestui rezultat pentru potențialul termodinamic avem

$$G = G_0(p, T) - \frac{A^2}{2C} = G_0(p, T) - \frac{a^2}{2C}(T - T_C)^2.$$

Pentru entropie avem

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,P_0} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} P_0^2,$$

unde S_0 este entropia în punctul Curie, sau în jurul acestui punct, dacă polarizația spontană nu are loc ($T > T_C$). Înlocuind în formulă expresia de mai sus a lui A, găsim

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2C}(T - T_C).$$

Pentru $T < T_C$, $a \neq 0$, iar pentru $T > T_C$, $a = 0$. Din acest motiv, pentru punctul Curie avem o discontinuitate a capacității calorice:

$$C_p = C_{p_0} + \frac{a^2 T_C}{2C}.$$

Din faptul că în starea de echilibru G are valoare minimă, rezultă că C este pozitiv. Din acest motiv, în punctul de apariție a polarizării spontane are loc o mărire a capacității calorice.

O dată cu apariția discontinuității în cazul lui C_p, mai apar discontinuități și pentru alte constante materiale: constanta dielectrică, compresibilitatea, coeficientul de dilatare termică etc.

B. Heliul lichid. Să examinăm transformaţia heliului lichid I în heliu lichid II. Dacă se trasează curba de topire şi curba de vaporizare a heliului într-o diagramă p, T, aceste curbe nu manifestă nicio tendinţă de a se întîlni (fig. 22). Deci este foarte probabil că heliul este singura substanţă care nu are punct triplu : solid-lichid-vapori. Pe de altă parte, volumul specific al lichidului prezintă o discontinuitate (minim) pentru temperaturi cuprinse între 1,75°K la presiunea de 30 atm (punctul i) şi 2,19°K sub propria tensiune de vapori (punctul i'). Mai jos lichidul se dilată din nou şi devine extrem de mobil. Există deci o curbă de tranziţie de ordinul al doilea, care separă domeniul lichid în două regiuni : He I stabilă la temperaturi superioare şi He II stabilă la temperaturi în vecinătatea lui zero absolut. Ultima regiune prezintă, mai ales în vecinătatea frontierei de tranziţie, proprietăţi surprinzătoare. Astfel căldura specifică sare de la valoarea 2,9 cal/g.grad, pentru $T = 2{,}19°$K, la valoarea 0,55 cal/g.grad (corespunzătoare heliului lichid I) pentru $T = 2{,}4°$ K. Conductibilitatea termică în vecinătatea punctului de tranziţie este de 10^7 ori mai mare ca a cuprului la 15°C. Diagrama de fază pentru apropierea curbei de echilibru este redată în figura 22.

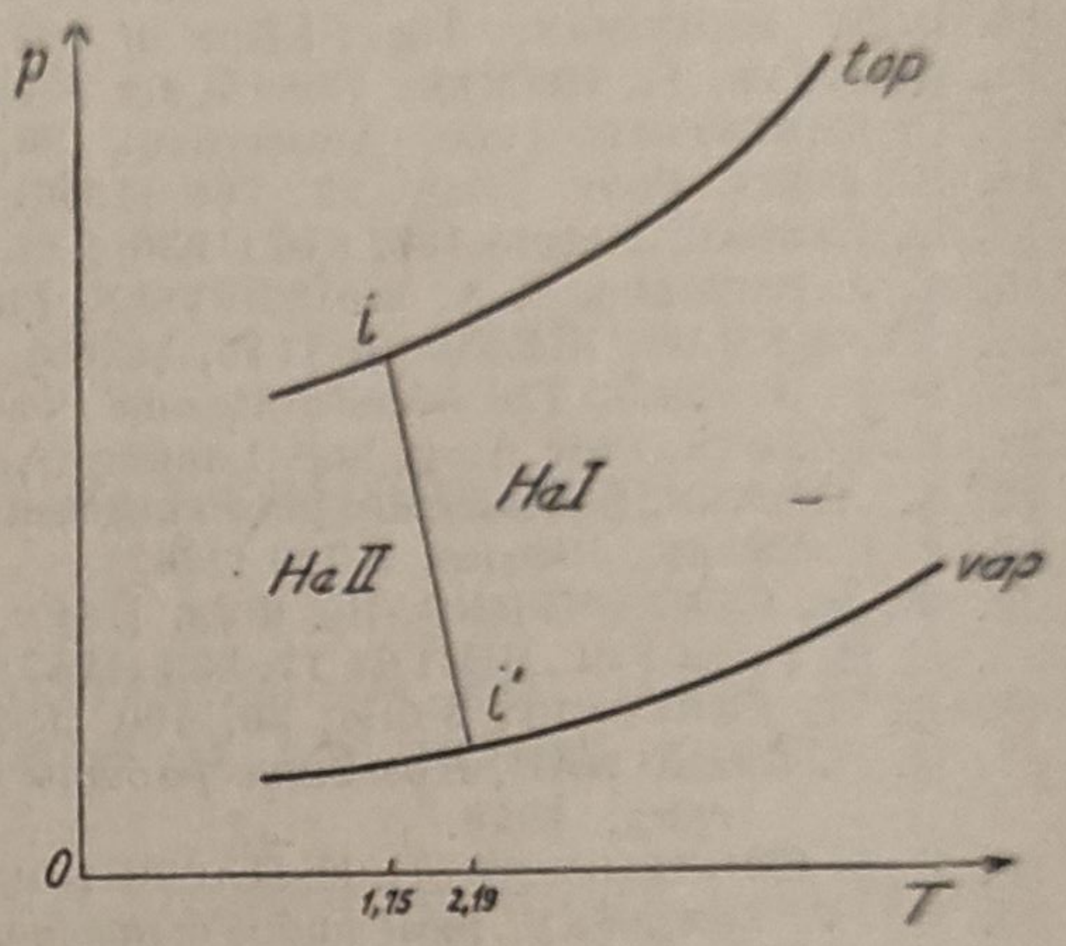


Fig. 22. — Diagrama de fază a heliului pentru apropierea curbei de echilibru He lichid I — He lichid II.

În legătură cu transformarea reciprocă a heliului lichid I şi II să dăm un exemplu numeric, referitor la variaţia temperaturii de transformare cu presiunea. Pentru $T = 2{,}19°$ K, volumul specific este de 6,84 cm³/gr, $c_p^{\mathrm{I}} = 1{,}2$ cal/g. grad, $c_p^{\mathrm{II}} = 2{,}9$ cal/g. grad, $\alpha^{\mathrm{I}} = 0{,}02$ grad^{-1}, $\alpha^{\mathrm{II}} = -0{,}04$ grad^{-1}. Avînd în vedere aceste date, din ecuaţia (5.32) obţinem

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha} = \frac{(1{,}2-2{,}9)\cdot 4{,}19.10^7}{2{,}19\cdot 6{,}84\ \ (0{,}02+0{,}04\ )1{,}01.10^6} = -78 \text{ atm/grad.}$$

Valoarea calculată din date experimentale referitoare la presiune şi temperatură ne dă — 81 atm/grad. Concordanţa între cele două valori este bună. Folosind relaţia (5.33) pentru variaţia de coeficient de compresibilitate găsim $-6{,}2{,}10^{-10}$.

BIBLIOGRAFIE

1. J. W. Gibbs, *Equilibrium of heterogeneous substances*, Trans. Conn. Acad., 3, 108 şi 343 New Haven, 1876—1878.
2. N. Perrakis, C.R. Acad. Sci., Paris, **176**, 562 (1924).
3. H. A. Lorentz, Zs. f. phys. Chem., **110**, 40 (1924).

4. H. GREEN, Journ. Amer. Chem Soc., **46**, 544 (1924).
5. N. PERRAKIS, C.R., Acad. Sci , Paris, **180**, 579 (1925).
6. FAO, Atti di Torino, **60**, 294 (1925).
7. M. PRUD'HOMME, Journ. chim. phys., **22**, 377 (1925).
8. N. v. KOLOSSOWSKI, Journ. de Phys. et de Radium (6), **6**, 99 (1925).
9. TH. IONESCU, Ann. scient. Univ. Iassy, **13**, 278 (1926).
10. V. FISCHER, Zs. f. Phys., **39**, 879 (1926).
11. G. BRUHAT, C.R. Acad. Sci., Paris, **187**, 529 (1928).
12. A. FINDLAY, *The Phase Rule and its Applications*, New York, 1931.
13. P. W. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressure*, London, 1931.
14. ABRAHAM, R. BECKER, *Theorie der Elektrizität* I. Berlin, 1930, p. 227–231.
15. P. EHRENFEST, Proc. Amsterdam, **36**, 153 (1933).
16. E. JUSTI, Phys. Zs., **37**, 766 (1936).
17. L. LANDAU, Nature **138**, 840 (1936); Zs. d. Sovjetunion, **11**, *1*, 26 (1937).
18. A. J. RUTGERS, S. A. WOUTHUYSEN, Physica, **4**, *3*, 235 (1937).
19. ХЕЛИКМАН. ЖЕТФ, **8** 1146, (1938).
20. S. T. BOWDEN, *The Phase Rule and Phase Reaction*, London, 1938.
21. F. LONDON, Proc. Roy. Soc. London (A), **171**, 484 (1939).
22. A. EUCKEN, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Vol. II, Leipzig, 1942.
23. J. L. SNOEK, *Physica*, **9** 719 (1942).
24. Ф. К. СЕМЕНЧЕНКО, Ж. Физ. Наук, **21**, 1461 (1947).
25. В. Л. ГИНСУРГ, ЖЕТФ, **17**, 833 (1947).
26. В. Л. ГИНСБУРГ, УФН, **38**, 490 (1949).
27. П. В. БРИДГМАН, *Новейшие работы в области высоких давлений*, Москва-Ленинград, 1948.
28. Г. А. СМОЛЕНСКИЙ, Е. Е. ПАСЫНКОВ, ДАН СССР, **LXXIX**, *3*, 431 (1951).
29. M. V. ZEMANSKY, Heat *and Thermodynamics*. New York, 1951.
30. Л. ЛАНДАУ, Е. ЛИФШИЦ, *Статистическая физика*. Москва-Ленинград, 1951.
31. I. CĂDARIU, *Curs de chimie fizică*, Partea I, Ed. a 2-a, Cluj, 1952.
32. A. SOMMERFELD, *Thermodynamik und Statistik*, Wiesbaden, 1952.
33. И. Н. БЕЛЯЕВ, Н. С. НОВОСИЛЬЦЕВ, ДАН СССР, **LXXXIII**, 5, 675 (1952).
34. И. Н. НОВОСИЛЬЦЕВ, Л. А. ХОДАКОВ, М. С. ШУЛМЕН, ДАН СССР, **LXXXIII**, 6, 829 (1952).
35. F. D. ROSSINI, *Chemical Thermodynamics*. New York, London, 1950.
36. М. Х. КАРАПЕТИАНЦ, *Химическая термодинамика*. Москва-Ленинград, 1953.
37. И. М. САХРАПОНОВ, ЖФН, **XXVII**, 1, 111 (1953).
38. JORDAN, Acta Phys. Hung.. **III**, fasc. 3-4, 335 (1954).
39. V. G. LEVICI, *Introducere în fizica statistică*. Ed. tehnică, București, 1954, 309–341. 359–363, 415–426.
40. М. А. ЛЕОНТОВИЧ, Введение в термодинамику (перев. с русского языка) 1954.
41. И. Е. СЕЙДЛИН, Теплоэнергетика, **3**, 26 (1954).
42. И. Б. РУМЕР, ДАН СССР, **100**, *5*, 887 (1955).
43. Ж. Е. ДАУНТ, Р. С. ШМИДТ, УФН, **56**, *3*, 349; **57**, *1*, 93 (1955).
44. С. Р. КВИЧЕВСКИЙ, Н. Е. ХАЗАНОВА, ЖФХ, **29**, *6*, 1087 (1955).
45. Р. З. МЕГАРИЛ, ЖФХ, **29**, *7*, 1301 (1955).

CAPITOLUL VI

SISTEME BIFAZICE CU DOI COMOPNENŢI

§ 6.1. CONDIŢIILE DE ECHILIBRU PENTRU SISTEMELE CU MAI MULTE FAZE ŞI MAI MULŢI COMPONENŢI. ÎN SISTEM NU AU LOC REACŢII CHIMICE

Să presupunem că sistemul se află la presiune constantă și că temperatura mediului înconjurător este de asemenea constantă. Dacă între sistem și mediul înconjurător nu pot avea loc numai efectele termic și mecanic, condiția ca sistemul să fie în echilibru este ca potențialul termodinamic al sistemului să aibă valoare minimă. Potențialul termodinamic pentru un sistem în echilibru termodinamic este egal cu suma potențialelor termodinamice ale corpurilor (fazelor) componente :

$$G = G_1 + G_2 + \ldots + G_f = \sum_{i=1}^{f} G_i.$$

Sistemul conține r componenți. Să notăm numărul de moli ai componentului k în faza i cu n_k^i. Pentru G_i avem: $G_i = G_i(p, T, n_k^i)$. Se poate aplica ecuația lui Gibbs-Dühem pentru fiecare fază în parte. Pentru faza i găsim

$$\sum_{i=1}^{r} n_k^i \, d\mu_k^i = 0.$$

Potențialul termodinamic pentru faza i poate fi dat prin

$$G_i = \sum_{i=1}^{r} \mu_k^i n_k^i.$$

Potențialul termodinamic al întregului sistem va fi deci

$$G = \sum_{i=1}^{f} \sum_{k=1}^{r} \mu_k^i n_k^i.$$

Pentru variația lui G avem

$$dG = \sum_{i=1} \sum_{k=1}^{r} \mu_k^i \, dn_k^i \, .$$

Presupunem că în sistem nu decurg reacții chimice și că nu sînt introduse substanțe în sistem. În acest caz numărul de moli ai componenților pentru fiecare component în parte este constant. Avem deci

$$\sum_{i=1}^{f} dn_k^i = \sum_{i=1}^{f-1} dn_k^i + dn_k^f = 0.$$

Avînd în vedere aceste relații pentru expresia lui dG avem

$$dG = \sum_{k=1}^{r} \sum_{i=1}^{f-1} (\mu_k^i - \mu_k^f) \, dn_k^i = 0. \tag{6.1}$$

Am scris $dG = 0$, deoarece am luat o variație pentru care starea inițială este o stare de echilibru. Variațiile dn_k^i care figurează în expresia (6.1) a lui dG sînt independente una de alta. Din acest fapt reiese că dG poate să se anuleze numai în cazul cînd

$$\mu_k^i = \mu_k^f \, . \tag{6.2}$$

Faza f este aleasă în așa fel, încît în această fază sînt prezenți toți componenții. Ecuația (6.2) este ecuația care exprimă că fazele i și f sînt în echilibru în raport cu componentul k. Dacă toate fazele conțin fiecare din componenți, avem ecuațiile

$$\mu_k^1 = \mu_k^2 = \mu_k^3 = \ldots = \mu_k^i = \ldots = \mu_k^f, \quad k = 1, 2, \ldots, r. \tag{6.2'}$$

Avem deci în total $k\,(f-1)$ ecuații de echilibru.

Din cele deduse rezultă că μ_k este parametrul de intensitate referitor la transportul componentului k. *Două faze sînt în echilibru, dacă potențialele chimice ale componenților au valori egale pentru toate fazele.*

§ 6. 2. REGULA FAZELOR

Să presupunem că între sistem și mediul înconjurător nu există schimb de materie, în sistem nu decurg reacții chimice și fiecare component figurează în fiecare dintre faze.

Se pune următoarea problemă : care este numărul parametrilor de stare cu ajutorul cărora sistemul poate fi caracterizat în mod univoc ?

Dacă corpurile care alcătuiesc sistemul sînt izolate, pentru caracterizarea stării sistemului trebuie date stările tuturor corpurilor componente. Pentru a caracteriza starea unui corp cu k componenți trebuie dați $k + 2$ parametrii de stare, care pot fi : presiunea, temperatura și numerele de moli ai componenților. Deoarece presiunea și temperatura sînt aceleași în interiorul sistemului, pentru a caracteriza starea sistemului în care cor-

purile sînt izolate trebuie date valorile a $rf + 2$ parametri de stare, care sînt p, T, n_k^i ($i = 1, \ldots, f$; $k = 1, \ldots, r$).

Pentru cazul cînd corpurile sînt în contact putem stabili următoarele:

a) Pentru a da compoziția unei faze este suficient de a da fracțiile molare pentru $(r - 1)$ componenți. Aceasta rezultă din faptul că dacă numerele de moli ai componenților dintr-o fază se măresc de t ori, starea de echilibru nu se va schimba. Pentru a caracteriza sistemul în starea de echilibru avem nevoie deci de valorile a $(r - 1) f$ fracții molare.

b) Pentru a caracteriza starea sistemului trebuie date valorile lui p și T, pentru întregul sistem.

c) Se pot scrie ecuații de echilibru în număr de $r(f - 1)$.

Cu fiecare ecuație numărul parametrilor independenți se reduce cu unu; prin urmare pentru un sistem în care corpurile sînt în contact, *gradul de libertate* (numărul parametrilor independenți) este

$$g = (r - 1) f + 2 - r (f - 1),$$

de unde

$$r + 2 = g + f. \tag{6.3}$$

Ecuația găsită este expresia matematică a regulei fazelor.

Să mai examinăm cazul cînd într-una din faze nu figurează un component. Atunci pentru a da compoziția fazei respective trebuie să dăm un număr de date mai mic cu o unitate. Dar și numărul ecuațiilor de echilibru va fi mai mic cu unu. Deci în cazul cînd unii componenți nu figurează în unele faze, ecuația (6.3) rămîne valabilă.

§ 6.3. ECUAȚIILE GENERALE ALE LEGII DEPLASĂRII ECHILIBRULUI PENTRU UN SISTEM CU DOUĂ FAZE ȘI DOI COMPONENȚI

Să deducem relațiile cele mai generale pentru deplasarea echilibrului într-un sistem bifazic cu doi componenți. Considerăm că deplasarea echilibrului are loc datorită unei variații de presiune sau de temperatură. Condițiile de echilibru pentru sistemul bifazic cu doi componenți sînt

$$\mu_1^1 (p, T, N_2^1) = \mu_1^2 (p, T, N_2^2), \tag{6.4}$$

$$\mu_2^1 (p, T, N_2^1) = \mu_2^2 (p, T, N_2^2). \tag{6.5}$$

Din aceste ecuații obținem

$$-\frac{(\bar{Q}_{1r})_1}{T} dT + (\bar{V}_1^2 - \bar{V}_1^1) dp - \frac{\partial \mu_1^1}{\partial N_2^1} dN_2^1 + \frac{\partial \mu_1^2}{\partial N_2^2} dN_2^2 = 0, \tag{6.6}$$

$$-\frac{(\bar{Q}_{1r})_2}{T} dT + (\bar{V}_2^2 - \bar{V}_2^1) dp - \frac{\partial \mu_2^1}{\partial N_2^1} dN_2^1 + \frac{\partial \mu_2^2}{\partial N_2^2} dN_2^2 = 0. \tag{6.7}$$

Pe baza ecuației Gibbs-Dühem pentru presiune și temperatură constantă mai avem

$$N_2^1 \frac{\partial \mu_1^1}{\partial N_2^1} + (1 - N_2^1) \frac{\partial \mu_2^1}{\partial N_2^1} = 0, \qquad N_2^2 \frac{\partial \mu_1^2}{\partial N_2^2} + (1 - N_2^2) \frac{\partial \mu_2^2}{\partial N_2^2} = 0. \quad (6.8)$$

Folosind ecuațiile (6.8) pe baza ecuației (6.7) obținem

$$-\frac{(\overline{Q}_{tr})_2}{T} dT + (\overline{V}_2^2 - \overline{V}_2^1) dp + \frac{N_2^1}{1 - N_2^1} \frac{\partial \mu_1^1}{\partial N_2^1} dN_2^1 - \frac{N_2^2}{1 - N_2^2} \frac{\partial \mu_1^2}{\partial N_2^2} dN_2^2 = 0. \quad (6.9)$$

Din ecuațiile (6.6) și (6.9) obținem

$$-dN_2^1 = \frac{1 - N_2^1}{(N_2^2 - N_2^1) \frac{\partial \mu_1^1}{\partial N_2^1}} [(\overline{Q}_{tr})_2 (1 - N_2^2) + (\overline{Q}_{tr})_1 N_2^2] \frac{dT}{T} -$$

$$- [(\overline{V}_2^2 - \overline{V}_2^1)(1 - N_2^2) + (\overline{V}_1^2 - \overline{V}_1^1) N_2^2] dp \quad (6.10)$$

și

$$-dN_2^2 = \frac{1 - N_2^2}{(N_2^2 - N_2^1) \frac{\partial \mu_1^2}{\partial N_2^1}} [(\overline{Q}_{tr})_2 (1 - N_2^1) + (\overline{Q}_{tr})_1 N_2^1] \frac{dT}{T} -$$

$$- [(\overline{V}_2^2 - \overline{V}_2^1)(1 - N_2^1) + (\overline{V}_1^2 - \overline{V}_1^1) N_2^1] dp. \quad (6.11)$$

Ecuațiile (6.10) și (6.11) sînt ecuațiile cele mai generale pentru deplasarea echilibrului într-un sistem bifazic cu doi componenți. Aceste ecuații vor fi aplicate pentru cazuri speciale în paragrafele care urmează.

§ 6.4. REGULA PÎRGHIILOR

Cu ajutorul acestei reguli se poate da cantitatea relativă a fazelor în echilibru (cantitățile de substanță se exprimă în numere de moli), dacă se cunosc următoarele date : N_2 — fracția molară a componentului 2 pentru întregul sistem, N_2^1 și N_2^2 — fracțiile molare ale componentului 2 în faza 1, respectiv 2. Numărul total de moli în fazele 1 și 2 sînt L_1, respectiv L_2. Avem ecuația

$$L_1 N_2^1 + L_2 N_2^2 = (L_1 + L_2) N_2.$$

Din această relație obținem

$$L_1 (N_2^1 - N_2) = L_2 (N_2 - N_2^2), \quad \text{sau} \quad \frac{L_1}{L_2} = \frac{N_2 - N_2^2}{N_2^1 - N_2}. \quad (6.12)$$

§ 6.5. FENOMENE CRITICE ÎN CAZUL SISTEMELOR BIFAZICE CU DOI COMPONENȚI

Se observă și în cazul sistemelor cu doi componenți fenomene critice, fenomene ce se manifestă astfel încît diferența între două faze într-o anumită stare dispare.

În punctul critic stabilitatea fazelor dispare, deci pentru a trage concluzii pentru starea critică trebuie să dăm condițiile de stabilitate pentru o fază, în cazul cînd între fază și mediul înconjurător pot avea loc efectele mecanic, termic și schimb de materie.

Considerăm că sistemul format din amestec și mediul înconjurător are entropia constantă și volumul constant. În acest caz, condiția ca amestecul și mediul înconjurător să fie în echilibru stabil este ca energia internă a întregului sistem să aibă valoare minimă. Deci la o deplasare a sistemului dintr-o stare de echilibru într-o stare de dezechilibru trebuie să avem

$$\Delta U + \Delta U_0 > 0, \tag{6.13}$$

unde ΔU și ΔU_0 sînt variațiile de energie internă pentru amestec, respectiv mediul înconjurător. La procesul examinat are loc o trecere numai a substanței 2 din amestec în mediul înconjurător sau invers. Temperatura, presiunea și potențialul chimic al substanței 2 în mediul înconjurător au valori constante T_0, p_0, μ_{20}. Pentru ΔU_0 avem

$$\Delta U_0 = T_0\, \Delta S_0 - p_0\, \Delta V_0 + \mu_{20}\, \Delta n_{20}.$$

Deoarece entropia sistemului, precum și volumul lui sînt constante, avem

$$\Delta S_0 = -\,\Delta S, \qquad \Delta V_0 = -\,\Delta V.$$

Dacă mai presupunem că nu are loc o reacție chimică, mai avem

$$\Delta n_{20} = -\,\Delta n_2.$$

Astfel pentru inegalitatea (6.13) avem

$$\Delta U - T_0 \Delta S + p_0\, \Delta V - \mu_{20}\, \Delta n_2 > 0. \tag{6.14}$$

Dacă ΔU se dezvoltă în serie în jurul valorilor T_0, p_0, n_{20} găsim

$$\Delta U = dU + \frac{1}{2!}\, d^2U + \ldots,$$

unde

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_0 \Delta n_2,$$

și

$$d^2U = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n_2^2}\right)_0 (\Delta n_2)^2 +$$

$$+ 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V}\right)_0 \Delta S\, \Delta V + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial n_2}\right)_0 \Delta S\, \Delta n_2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial n_2}\right)_0 \Delta V\, \Delta n_2.$$

Dar

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 = -p_0, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 = T_0, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_0 = \mu_{20}.$$

Din inegalitatea (6.14) obţinem deci

$$d^2U > 0.$$

Prin urmare expresia lui d^2U trebuie să fie pozitiv definită. Aceasta are loc dacă avem inegalităţile

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n_2} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n_2} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n_2 \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_2 \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n_2^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0. \tag{6.15}$$

Avînd în vedere că

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\, n_2} = -p, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\, n_2} = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{V,\, S} = \mu_2,$$

inegalităţile (6.15) pot fi scrise şi în forma

$$\frac{\partial (p,\, T,\, \mu_2)}{\partial (V,\, S\, n_2)} < 0, \qquad \left(\frac{\partial (p,\, T)}{\partial (V,\, S)}\right)_{n_2} < 0, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\, n_2} > 0. \tag{6.16}$$

Din inegalitatea a doua şi a treia rezultă

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,\, n_2} > 0, \qquad C_V > 0.$$

Dacă în loc de variabilele independente V, S, n_2 introducem variabilele independente p, T, n_2 avem

$$\frac{\partial (p,\, T,\, \mu_2)}{\partial (V,\, S,\, n_2)} = \frac{\dfrac{\partial (p,\, T,\, \mu_2)}{\partial (p,\, T,\, n_2)}}{\dfrac{\partial (V,\, S,\, n_2)}{\partial (p,\, T,\, n_2)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,\, T}}{\left(\dfrac{\partial (V,\, S)}{\partial (p,\, T)}\right)_{n_2}} < 0.$$

Dar

$$\left(\frac{\partial (V,\, S)}{\partial (p,\, T)}\right)_{n_2}$$

are întotdeauna valoare negativă (vezi mai sus). Din acest motiv pentru o fază stabilă avem întotdeauna

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,\, T} > 0.$$

În loc de n_2 poate fi introdus N_2 și, în acest caz, avem

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} > 0. \tag{6.17}$$

Se poate presupune că are loc un schimb de substanță între amestec și mediul înconjurător numai pentru substanța 1. În acest caz, în mod cu totul analog, găsim

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{p,T} > 0. \tag{6.18}$$

În rezumat, putem afirma că condițiile de stabilitate pentru un amestec sînt exprimate prin inegalitățile

$$C_V > 0, \qquad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_2} > 0, \qquad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} > 0, \qquad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{p,T} > 0. \tag{6.19}$$

În punctul critic stabilitatea amestecului dispare și există posibilitatea ca să apară o nouă fază. În punctul critic trebuie să avem deci

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} = 0. \tag{6.20}$$

Dar în acest caz avem

$$d^2U = 0.$$

Dacă $d^2U = 0$ avem $\Delta p = \Delta T = 0$. În punctul critic, deoarece are loc relația (6.20), avem

$$d\mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial T}\,\Delta T + \frac{\partial \mu_2}{\partial p}\,\Delta p.$$

Deci, dacă variațiile lui p și T sînt nule putem afirma același lucru despre $d\mu_2$. Dacă T și p sînt constanți, inegalitatea (6.14) mai poate fi scrisă în forma

$$\Delta G - \mu_2 \Delta n_2 > 0. \tag{6.21}$$

Din această inegalitate, pentru T și p constanți avem

$$\frac{1}{2}\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\Delta n_2^2 + \frac{1}{6}\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial n_2^2}\Delta n_2^3 + \frac{1}{24}\frac{\partial^3 \mu_2}{\partial n_2^3}\Delta n_2^4 + \ldots > 0.$$

Deoarece pentru starea critică este valabilă relația (6.20), pentru ca această inegalitate să aibă loc trebuie să avem

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2}\right)_{p,T} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^3 \mu_2}{\partial N_2^3}\right)_{p,T} > 0. \tag{6.22}$$

Ecuația (6.20) și prima relație (6.22) face posibil ca parametrii de stare, corespunzători punctului critic, să fie dați în funcție de un singur parametru. Totalitatea punctelor (p, T, N_2), care aparțin stărilor critice în sistemul de coordonate (p, T, N_2), formează deci o linie, numită *linie critică*.

TEORIA SOLUȚIILOR DILUATE

§ 6.6. COBORÎREA TENSIUNII DE VAPORI

Considerăm un sistem format din două faze în echilibru : faza de lichid și de vapori a substanței pure 1. În sistem se introduce o substanță, substanța 2, care este greu volatilă (are presiune de vapori foarte mică). În sistemul de echilibru vor fi două faze : o soluție și o fază de vapori care conține practic numai substanța 1. Faza de lichid în cazul nostru va fi faza 1, iar faza de vapori va fi faza 2. Presiunea de vapori a amestecului va fi mai mică decît presiunea de vapori a componentului pur 1. Acest fenomen poartă numele de „coborîrea tensiunii de vapori". Să calculăm variația presiunii de vapori care are loc datorită preparării unei soluții pornind de la solventul pur. Să presupunem că în procesul de amestecare nu au loc reacții chimice. Deoarece în faza de vapori cantitatea substanței 2 poate fi neglijată față de cantitatea substanței 1, avem $N_2^2 = 0$.

Din ecuația (6.6), pentru T *constant*, avem

$$(\overline{V}_1^2 - \overline{V}_1^1)\, dp - \frac{\partial \mu_1^1}{\partial N_2^1}\, dN_2^1 = 0. \tag{6.23}$$

Dar

$$\mu_1^1 = (G_1^0)^1 + RT \ln a_1^1,$$

unde $(G_1^0)^1$ este potențialul termodinamic al substanței pure 1 în faza 1. Această mărime depinde numai de p și T. Avînd în vedere acest fapt, din relația (6.23) găsim

$$dp = RT \frac{\partial \ln a_1^1}{\partial N_1^1} \frac{dN_1^1}{(\overline{V}_1^2 - \overline{V}_1^1)}. \tag{6.24}$$

Deoarece soluția este o fază stabilă, trebuie să avem

$$\frac{\partial \ln a_1^1}{\partial N_1^1} > 0.$$

Pe de altă parte, $\overline{V}_1^2 > \overline{V}_1^1$ și $dN_1^1 < 0$. Deci din formula (6.24) rezultă că tensiunea de vapori scade, dacă se mărește cantitatea substanței 2 în amestec.

Dacă temperatura sistemului este mult sub temperatura critică a substanței 1, în loc de $(\overline{V}_1^2 - \overline{V}_1^1)$, în bună aproximație, putem scrie RT/p. În acest caz, din relația (6.24) obținem

$$d \ln p = \frac{\partial \ln a_1^1}{\partial N_1^1}\, dN_1^1. \tag{6.25}$$

Dacă mai presupunem că soluția este ideală, în loc de a_1^1 putem scrie N_1^1. În acest caz, din relația (6.25) obținem

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_2^1. \tag{6.26}$$

Această relație este expresia matematică a legii lui van't Hoff. p_0 este tensiunea de vapori a substanței pure, iar p tensiunea de vapori a soluției.

Avînd în vedere că în cazul general

$$a_1^1 = \gamma_1^1 N_1^1.$$

unde γ_1^1 este coeficientul de activitate pentru componentul 1, putem afirma că, folosind relațiile (6.24) sau (6.25), se pot determina coeficienți de activitate pentru diferite concentrații.

§ 6.7. RIDICAREA PUNCTULUI DE FIERBERE ȘI COBORÎREA PUNCTULUI DE CONGELARE PENTRU AMESTECURI LICHIDE

A. Ridicarea punctului de fierbere. În cazul soluțiilor care conțin o substanță greu volatilă (substanța dizolvată) problema poate fi tratată pe baza ecuației (6.6). Prin ridicarea punctului de fierbere al soluției este mai mare decît al înțelegem faptul că punctul de fierbere al soluției este mai mare decît al solventului pur (pentru o presiune exterioară bine determinată). În acest caz fie faza 1 faza lichidă și faza 2 faza de vapori. Și în acest caz avem $N_2^a = 0$. Pentru presiune constantă, din ecuația (6.6), găsim

$$dT = \frac{RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_1^1}{\partial N_1^1}\right)_{p,T}}{(\bar{Q}_v)_1} dN_2^1. \tag{6.27}$$

Dacă soluția este o fază stabilă, coeficientul lui dN_2^1 din partea a doua a ecuației este întotdeauna pozitiv. Deci dacă se mărește concentrația substanței 2 în soluție, are loc o ridicare a temperaturii de echilibru, o ridicare a punctului de fierbere.

Să ne mărginim la cazul cînd soluția este ideală, ceea ce are loc întotdeauna, dacă în procesul de dizolvare nu are loc o reacție chimică și concentrația substanței dizolvate este mică. În acest caz, a_1^1 poate fi înlocuit cu N_1^1 și $(\bar{Q}_v)_1$ este egal în bună aproximație cu efectul termic de vaporizare pentru substanța pură 1 (Q_v^0). Pentru acest caz, din ecuația (6.27) rezultă

$$T_f - T_f^0 = \frac{RT_0^2}{Q_v^0} N_2^1.$$

Să dăm o transformare a părții a doua a ecuației. Deoarece n_2 este mic față de n_1, în loc de N_2^1 se poate scrie, în bună aproximație, n_2/n_1 sau

$n_2 M_1/m_1$. Dacă se introduce căldura specifică de vaporizare $q_v^0 = Q_v^0/M_1$ și molaritatea soluției, pentru soluții foarte diluate avem

$$T_f = K_c\, m, \quad \text{unde} \quad K_c = \frac{R(T_t^0)^2}{1\,000\, q_v^0}. \tag{6.28}$$

Deci pentru soluții foarte diluate ridicarea punctului de fierbere este proporțională cu molaritatea soluției. Factorul de proporționalitate este constanta *ebulioscopică*.

Formula (6.28) nu conține date referitoare la natura substanței dizolvate. Aceasta face posibil ca să determinăm prin măsurători de punct de fierbere greutăți moleculare. La prepararea soluției se măsoară cantitatea de solvent și de substanță dizolvată. Prin măsurători de punct de fierbere se poate calcula molaritatea soluției. Din valoarea molarității și a cantității substanței dizolvate poate fi dată greutatea moleculară a substanței dizolvate.

B. **Coborîrea punctului de congelare a soluțiilor.** Să examinăm cazul cînd la punctul de congelare a soluției se formează cristale care conțin numai substanța 1 (Substanța 1 în faza de lichid este solventul). În acest caz faza 1 este faza solidă iar faza 2 este soluția. S-a constatat că punctul de congelare a soluției în cazul nostru este întotdeauna mai mic ca a solventului pur. Deci se constată o coborîre a punctului de congelare la prepararea soluției, dat prin diferența $T_0 - T_t$ (T_0 este temperatura de congelare a solventului pur și T_t temperatura de congelare a soluției cu compoziția N_2^2). Deducerea ecuației fundamentale se face în analogie perfectă cu deducerea ecuației pentru ridicarea punctului de fierbere. Pentru variația punctului de congelare a soluției, corespunzător variației dN_2^2, avem

$$dT_t = -\frac{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1}\right)_{p,T}}{(\overline{Q}_t)_1}\, dN_2^2, \tag{6.29}$$

unde $(\overline{Q}_t)_1$ este căldura diferențială de topire pentru substanța pură 1. Pentru soluții foarte diluate avem

$$T_0 - T_t = K_c\, m, \quad \text{unde} \quad K_c = \frac{RT_0^2}{1\,000\, q_t^0}. \tag{6.30}$$

q_t^0 este căldura specifică de topire pentru substanța 1 pură. Deci, pentru soluții foarte diluate, coborîrea punctului de congelare este proporțională cu molaritatea soluției. Factorul de proporționalitate este *constanta crioscopică*. Constanta crioscopică conține numai termeni care se referă la substanța 1. Prin urmare, expresia pentru coborîrea punctului de congelare nu conține constante referitoare la natura substanței dizolvate. Aceasta face posibil ca prin măsurători de punct de congelare să se determine greutatea moleculară a substanței dizolvate. Pentru acest scop se procedează la fel ca și în cazul ridicării punctului de fierbere.

§ 6.8. FOLOSIREA MĂSURĂTORILOR DE TEMPERATURĂ DE CONGELARE PENTRU A DETERMINA COEFICIENTUL DE ACTIVITATE A SUBSTANȚEI DIZOLVATE

Din ecuația (6.29) găsim

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1}\right)_{p,T} = -\frac{(\bar{Q}_t)_1}{RT^2}\frac{dT_t}{dN_2}.$$

N_1 și N_2 ne dau fracții molare referitoare la soluție.

Din această ecuație pe baza ecuației Gibbs-Dühem și avînd în vedere că $dN_1 = -dN_2$ obținem

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} = -\frac{N_1}{N_2}\frac{\bar{H}_1^{sol} - H_1^s}{RT^2}\frac{dT_t}{dN_2},$$

unde $\bar{H}_1^{sol}$ este entalpia parțial molară pentru componentul 1 în soluție, iar H_1^s este entalpia unui mol de substanță 1, în faza solidă.

Avînd în vedere că $a_2 = \gamma_2 N_2$ găsim

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2}\right)_{p,T} = -\frac{1}{N_2} - \frac{N_1}{N_2}\frac{\bar{H}_1^{sol} - H_1^s}{RT^2}\frac{dT_t}{dN_2}. \tag{6.31}$$

Ecuația (3.115) ne dă informații asupra variației coeficientului de activitate cu temperatura pentru o compoziție constantă

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right)_{p,N_2} = \frac{H_2^* - \bar{H}_2^{sol}}{RT^2}. \tag{6.32}$$

Din ecuațiile (6.31) și (6.32) găsim

$$d\ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2}\frac{Q_t^0}{RT^2}dT_t + \frac{\left(H_2^* - \bar{H}_2^{sol}\right)N_2 + \left(H_{10}^l - \bar{H}_1^{sol}\right)N_1}{RT^2 N_2}dT_t. \tag{6.33}$$

În membrul al doilea al ecuației termenul al doilea poate fi neglijat pentru concentrații mici pe lîngă membrul întîi. În acest caz, pentru soluții apoase avem

$$\frac{d\ln a_2}{dT_t} = -\frac{55{,}51}{m}\frac{Q_t^0}{RT^2}. \tag{6.34}$$

Să introducem variabila $\vartheta = T_0 - T_t$. Pentru variația acesteia avem $d\vartheta = -dT_t$. Dacă se exprimă Q_t^0 în forma $Q_t^0 = a + bT$, avem $a = 1\,438$ cal, $b = 9$ cal/grad. Temperatura T_0 are valoarea 273,1°K. Înlocuind expresia lui Q_t^0 în relația (6.34) găsim

$$d\ln a_2 = \frac{55{,}51}{m}(0{,}009696 + 0{,}0000103\ \vartheta)\ d\vartheta.$$

Să notăm valoarea $\frac{1}{55{,}51.0{,}009696}$ cu λ. Avem

$$d \ln a_2 = \frac{d\vartheta}{\lambda m} + 0{,}00057 \frac{\vartheta d\vartheta}{m}. \tag{6.35}$$

Pentru aplicații practice, relația (6.35) se transformă. Se introduce mărimea j prin relația

$$\frac{\vartheta}{\lambda m} = 1 - j, \quad \text{de unde} \quad j = 1 - \frac{\vartheta}{\lambda m}. \tag{6.36}$$

Dacă se ia diferențiala totală a ambelor părți din prima ecuație de sub (6.36) găsim

$$\frac{d\vartheta}{\lambda m} - \frac{\vartheta\, dm}{\lambda m^2} = - dj,$$

sau

$$\frac{d\vartheta}{\lambda m} = (1 - j)\ d \ln m - dj. \tag{6.37}$$

Dacă scădem din ambele părți ale ecuației (6.35) $d \ln m$ și introducem în ecuație expresia de sub (6.37), obținem

$$d \ln \frac{a_2}{m} = - j\, d \ln m - dj + 0{,}00057 \frac{\vartheta d\vartheta}{m}.$$

Prin integrare de la valoarea practic nulă pînă la valoarea m găsim

$$\ln \frac{a_m}{m} = \int_0^m - j\, d \ln m - j + \int_0^m 0{,}00057 \frac{\vartheta}{m} d\vartheta. \tag{6.38}$$

Pe baza acestei ecuații, folosind valorile experimentale referitoare la dependența lui ϑ de m pot fi date valorile lui a_2 corespunzătoare stărilor de echilibru.

Dacă vrem să dăm expresii mai exacte trebuie luat în considerare și membrul al doilea din partea a doua a ecuației (6.33).

§ 6.9. PRESIUNEA OSMOTICĂ

Dacă un vas umplut cu o soluție se așază într-un solvent pur și între soluție și solvent se găsește un perete semipermeabil — care lasă să treacă numai moleculele de solvent — se constată că la stabilirea echilibrului apare o diferență de nivel, căreia îi corespunde o presiune hidrostatică bine determinată. Această presiune se numește presiune osmotică. În cazul nostru considerăm ca fază I solventul, iar ca fază II soluția. Fie solventul componentul 1, iar substanța dizolvată componentul 2. Să

notăm potențialul chimic al substanței 1 în soluție cu μ_1, iar potențialul termodinamic al substanței pure 1, pentru un mol, cu G_1^0. La echilibru trebuie să avem

$$\mu_1 (p', T, N_2) = G_1^0 (p, T).$$

Dar $G_1^0 = \mu_1 (p, T, 0)$, avem deci

$$\mu_1 (p + p_{osm}, T, N_2) = \mu_1 (p, T, 0).$$

Din această ecuație, pentru p și T constanți, găsim

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p'}\right)_{N_2} dp_{osm} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2}\right)_p dN_2 = 0,$$

de unde

$$\overline{V}_1 (p + p_{osm}, N_2) \cdot dp_{osm} + RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_2}\right)_p dN_2 = 0.$$

Din ecuația aceasta găsim

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_1}\right)_{p,T} = - \frac{\overline{V}_1}{RT} \frac{dp_{osm}}{dN_1}.$$

Pe de altă parte, după cum am arătat în paragraful 3.22, avem

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial p'}\right)_{N_2, T} = \frac{\overline{V}_1 - V_1^0}{RT}.$$

Din aceste două ecuații găsim

$$d \ln a_1 = - \frac{V_1^0}{RT} dp_{osm},$$

de unde, prin aproximație, avem

$$p_{osm} = - \frac{RT}{V_1^0} \ln a_1, \tag{6.39}$$

unde V_1^0 este volumul molar al solventului pur pentru presiunea $p + p_{osm}$ și temperatura T. Folosind ecuația (6.39) se poate obține a_1 în funcție de N_1 prin măsurători de presiune osmotică.

Pentru soluții ideale avem

$$p_{osm}^{id} = - \frac{RT}{V_1^0} \ln N_1. \tag{6.40}$$

Raportul p_{osm} / p_{osm}^{id} se numește coeficient de presiune osmotică și de obicei se notează cu f_0. Din ecuațiile (6.39) și (6.40) găsim

$$f_0 = \frac{\ln a_1}{\ln N_1}. \tag{6.41}$$

Să introducem coeficientul de activitate prin relația $a_1 = \gamma N_1$. Din ecuația (6.41) rezultă

$$\ln \gamma = (f_0 - 1) \ln N_1.$$

Se vede că prin măsurători de coeficienți de presiune osmotică se pot da coeficienții de activitate pentru diferite concentrații.

Să mai deducem o formulă pentru cazul soluțiilor diluate. Pentru soluții diluate N_2 poate fi înlocuit în bună aproximație cu n_2/n_1 și a_1 poate fi înlocuit cu $N_1 = 1 - N_2$. Înlocuind în ecuația (6.40) pe N_1 prin expresia $1 - N_2$, și avînd în vedere că N_2 este mic față de 1, găsim

$$n_1 V_1^0 p_{osm} = RT n_2.$$

Dar $n_1 V_1^0$ este egal în bună aproximație cu volumul soluției, pe care dacă îl notăm cu V, găsim

$$p_{osm} V = n_2 RT. \tag{6.42}$$

Ecuația găsită poate fi folosită pentru determinarea greutății moleculare a substanței dizolvate. Se cîntărește substanța de dizolvat, iar prin măsurători de presiune osmotică se poate determina n_2. Pe baza acestor date se poate determina M_2, greutatea moleculară a substanței dizolvate.

Ecuația (6.42) este foarte asemănătoare cu ecuația de stare a gazelor perfecte. Din această asemănare unii cercetători au ajuns la concluzii greșite, spunînd că substanța 2 are o comportare ca și cum componentul 1 n-ar fi prezent în sistem și presiunea osmotică ar fi tocmai presiunea exercitată de moleculele substanței 2 pe peretele semipermeabil. Însă acest punct de vedere nu explică de loc de ce apare diferența de nivel. Fenomenul poate fi explicat în felul următor : concentrația moleculelor de solvent în soluție este mai mică decît în solventul pur (concentrația poate fi măsurată, de exemplu, prin numărul moleculelor de solvent într-o unitate de volum). Dacă într-un sistem există o diferență de concentrație pentru vreunul din componenți, observăm fenomenul de difuzie, datorită căruia diferența de concentrații se micșorează. Deci în sistem apare un efect care duce la un transport de materie de la solventul pur spre soluție. Dar procesul de egalizare a concentrațiilor are ca consecință apariția unui efect care întreține un transport de materie în sens invers. Cînd tăria celor două efecte va fi egală, în sistem se stabilește o presiune osmotică bine determinată, adică o stare de echilibru.

§ 6.10. PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

În cazul soluțiilor de electroliți se constată abateri de la valorile calculate pe baza ecuațiilor de mai sus. S-a constatat că în cazul soluțiilor de electroliți foarte diluați, valorile de coborîre a tensiunii de vapori, coborîre a punctului de congelare, ridicare a punctului de fierbere și presiune osmotică sînt multipli întregi ai valorilor calculate pe baza formulelor precedente. S-a stabilit că acest număr întreg este egal cu numărul de

particule care se formează la disocierea unei molecule. Dacă concentrația electrolitului este mai mare, raportul de mai sus nu va fi un număr întreg. Aceasta se datorește următoarelor cauze. În cazul *electroliților slabi*, disocierea moleculelor are loc (și pentru concentrații mici) numai într-o oarecare măsură. Raportul mărimilor măsurate și calculate pentru cazul ideal va fi un factor i, care poate fi stabilit în felul următor : dacă notăm gradul de disociere cu α, numărul de molecule de electroliți introduși în soluție cu N, iar k este numărul de particule care se formează la disociația unei molecule, numărul moleculelor nedisociate este $(1 - \alpha)\ N$, iar din moleculele disociate, în număr de $N\alpha$, se formează $\alpha k N$ particule. Deci numărul particulelor în total, după disocierea parțială, va fi $N\,(1 + (k - 1)\,\alpha)$. Numărul particulelor se mărește deci de $i = 1 + (k - 1)\,\alpha$ ori în procesul de disociere. Se vede că în cazul cînd disocierea este practic completă $i = k$, deci i ne dă numărul particulelor care s-au format la disocierea unei molecule. Pentru un electrolit slab avem deci

$$p_{\text{osm}} = i\,p^{\text{id}}_{\text{osm}}, \quad \Delta T_i = i\,\Delta T^{\text{id}}_i, \quad \Delta T_f = i\,\Delta T^{\text{id}}_i, \quad \Delta p = i\,\Delta p^{\text{id}}. \quad (6.43)$$

În cazul electroliților tari, disocierea pentru concentrații mici este totală. La concentrații extrem de mici numărul i este egal cu k. La concentrații relativ mai mari, apar însă interacțiuni (interacțiunea între ionii formați prin disociere), ceea ce face ca relațiile (6.43) să nu mai fie aplicabile. Aceste interacțiuni au fost luate în considerare în teoria statistică a lui Debye-Hückel.

În paragraful 4.13 am arătat că pentru electroliți tari, pentru potențialul chimic al substanței dizolvate avem o expresie cu totul analoagă expresiei pe care o avem în cazul cînd disocierea nu are loc. Deci în cazul cînd disociația este totală, toate rezultatele obținute în cele precedente (pentru cazul real) sînt valabile. În loc de coeficientul de activitate în formule trebuie să introducem coeficientul mediu de activitate.

Pentru determinarea dependenței coeficientului mediu de activitate de concentrație, pe lîngă metodele electrochimice, folosim măsurătorile de temperatură de congelare a soluțiilor de electroliți. Să ne ocupăm de această metodă. În cazul nostru (cazul soluțiilor de electroliți) putem scrie, în bună aproximație,

$$d \ln \gamma_{\pm} = \frac{d\vartheta}{1{,}858\ m} - d \ln m.$$

Pentru integrarea acestei ecuații punem

$$j = \frac{a}{1{,}858\ \nu}\, m^b,$$

unde ν este numărul de ioni formați la disocierea unei molecule. Coeficienții din această relație se determină din graficul funcției

$$\log\left(1{,}858\ \nu - \frac{\vartheta}{m}\right) = \varphi\ (\log\ m).$$

Folosind cele precedente găsim

$$d \ln \gamma_{\pm} = -j\, d \ln m - dj = \frac{a}{1{,}858\ \nu} m^{b-1}\, dm - \frac{a}{1{,}858\ \nu} d(m^b),$$

deci

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{a}{1{,}858\ \nu}\frac{m^b}{b} - \frac{a}{1{,}858\ \nu} m^b,$$

sau

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{a(1+b)}{4{,}279\ \nu b} m^b.$$

Măsurătorile arată că pentru electroliți uniunivalenți $b = 0{,}5$, adică

$$j = \frac{a}{1{,}858\ \nu}\sqrt{m}.$$

Pentru coeficientul mediu de activitate avem deci

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{3am}{1{,}858\ \nu} = -3j,$$

de unde pentru soluții diluate avem

$$\gamma_{\pm} = 1 - \frac{3am^{1/2}}{1{,}858\ \nu} = 1 - 3j.$$

PROBLEMA SOLUBILITĂȚII

§ 6.11. STUDIUL CAZURILOR POSIBILE

În cele ce urmează vom studia următoarele cazuri :

A. Starea de agregare a substanțelor de amestecat este aceeași. În practică întîlnim trei cazuri :

a) Substanțele se amestecă în orice proporții. Exemple : la 25°C și 1 atm se amestecă în orice proporții gazele N_2 și NH_3, apa și alcoolul, cuprul și nichelul.

b) Substanțele se amestecă în mod limitat. Exemple : la presiuni mari gazele N_2 și NH_3 se amestecă în mod limitat, iar la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm, anilina și apa, bismutul și nichelul.

c) Substanțele practic nu se amestecă. Exemple : mercurul și apa, KCl și AgCl etc. Acest caz este un caz special al cazului *b*).

În cazul *a*), pentru orice compoziție este stabilă faza de amestec, deci pentru orice compoziție avem

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{p,\,T} > 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{p,\,T} > 0.$$

În cazul *b*), la presiune și temperatură constante, există un domeniu de compoziție în care solubilitatea este limitată. Deci pentru aceste com-

poziții (luate pentru întregul sistem) vor apare în sistem două faze în echilibru. În acest caz există stări pentru care diferența între cele două faze dispare ; apar deci fenomene critice. În punctele critice, după cum am văzut, avem

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial N_1^2}\right)_{p,\ T} = 0 \qquad \text{și} \qquad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\right)_{p,\ T} = 0.$$

Aceste două ecuații reprezintă o curbă, în spațiul (p, T, N_2), numită curbă critică de amestecare. Pentru a arăta cum variază solubilitatea cu presiunea

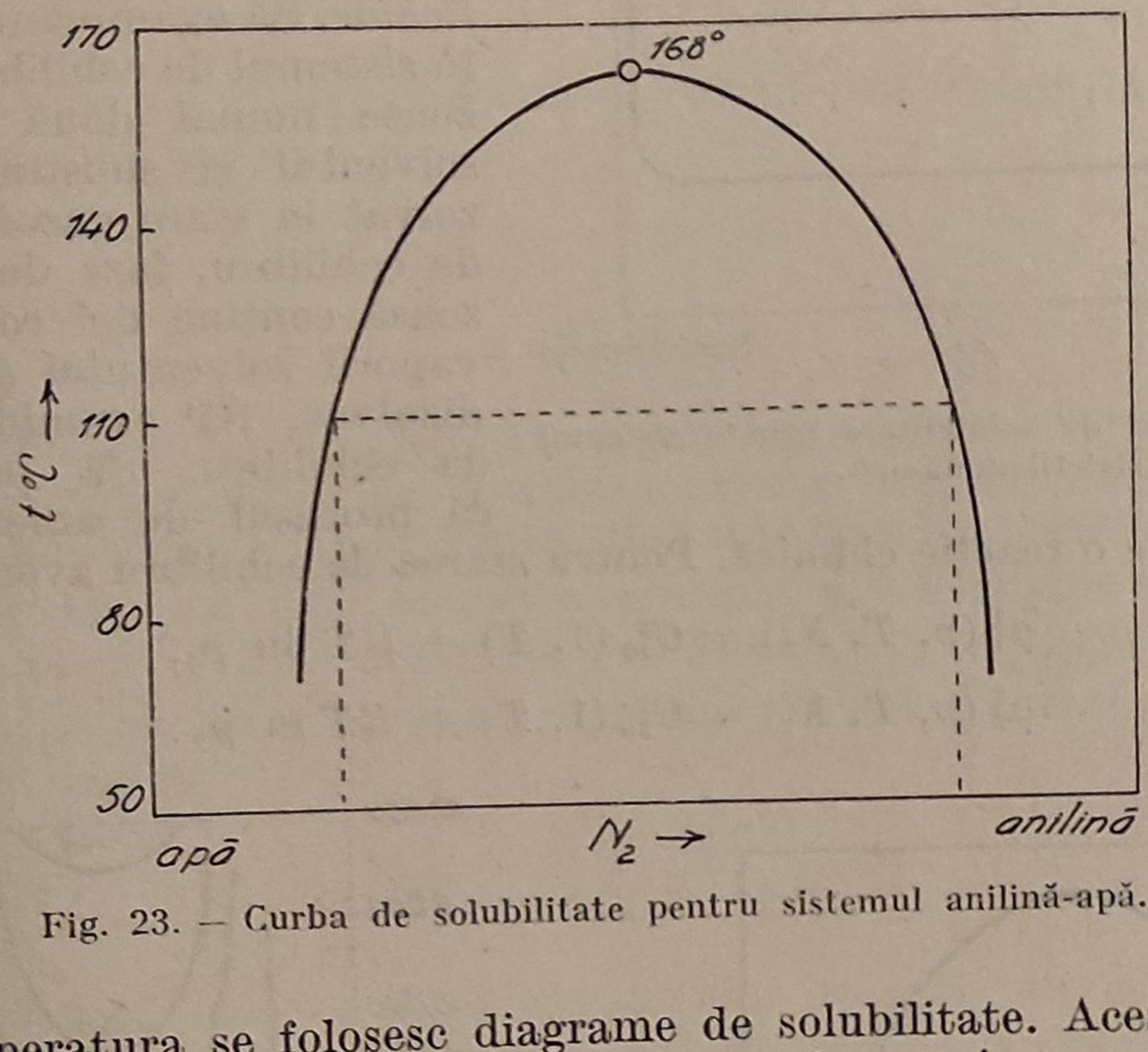


Fig. 23. — Curba de solubilitate pentru sistemul anilină-apă.

și cu temperatura se folosesc diagrame de solubilitate. Aceste diagrame redau variația solubilității cu temperatura la presiune constantă, sau variația solubilității cu presiunea la temperatură constantă. Aceste diagrame nu sînt de fapt decît intersecțiile suprafeței de solubilitate, din spațiul (p, T, N_2), cu planuri pentru care p, respectiv T, sînt constanți. Suprafața de solubilitate este dată de punctele care reprezintă starea soluțiilor (amestecurilor) saturate. Amestecul este saturat pentru un component, dacă, la adăugarea componentului respectiv în sistem, apare o altă fază.

Dacă se reprezintă într-o diagramă curbele de solubilitate pentru presiune constantă, găsim trei tipuri de curbe :

1) curba de solubilitate are un maxim (de ex. anilină-apă, fig. 23) ;

2) curba de solubilitate are un minim (de ex. trietilamină și apă, fig. 24) ;

3) curba de solubilitate este o curbă închisă ; apare deci atît un maxim cît și un minim (de ex. nicotină-apă, fig. 25).

Pentru diagrame de solubilitate pentru temperatura constantă în figura 26 am arătat diagrama de solubilitate pentru gazele N_2 și NH_3.

După cum am spus, cazul *c*) este un caz particular al cazului *b*). În acest caz curbele de solubilitate coincid practic cu dreptele $N_2=0$ şi $N_2=1$.

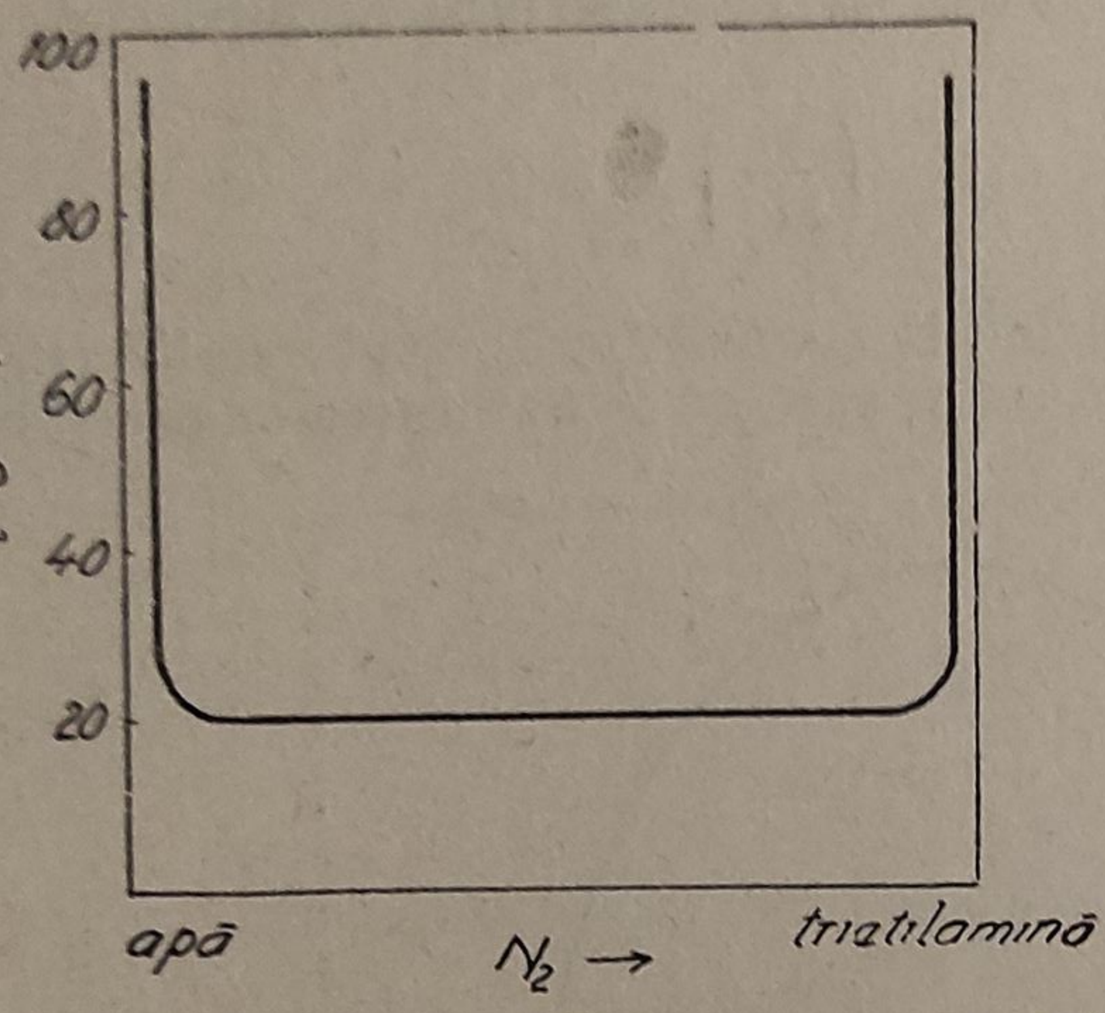


Fig. 24. — Curba de solubilitate pentru sistemul trietilamină-apă.

B. Starea de agregare a substanţelor de amestecat este diferită. În cele ce urmează vom studia trei cazuri de solubilitate :

a) *Solubilitatea gazelor în lichide*. Să examinăm cazul cînd în sistemul de echilibru sînt prezente numai două substanţe, solventul şi substanţa de dizolvat în stare gazoasă. În caz de echilibru, faza de stare gazoasă conţine doi componenţi : vaporii solventului şi gazul de dizolvat. Să examinăm starea de echilibru. Să presupunem că procesul de amestecare nu este însoţit de o reacţie chimică. Pentru starea de echilibru avem ecuaţiile

$$\mu_1^1 (p, T, N_2^1) = G_{10}^2 (1, T) + RT \ln p_1, \tag{6.44}$$

$$\mu_2^1 (p, T, N_2^1) = G_{20}^2 (1, T) + RT \ln p_2. \tag{6.45}$$

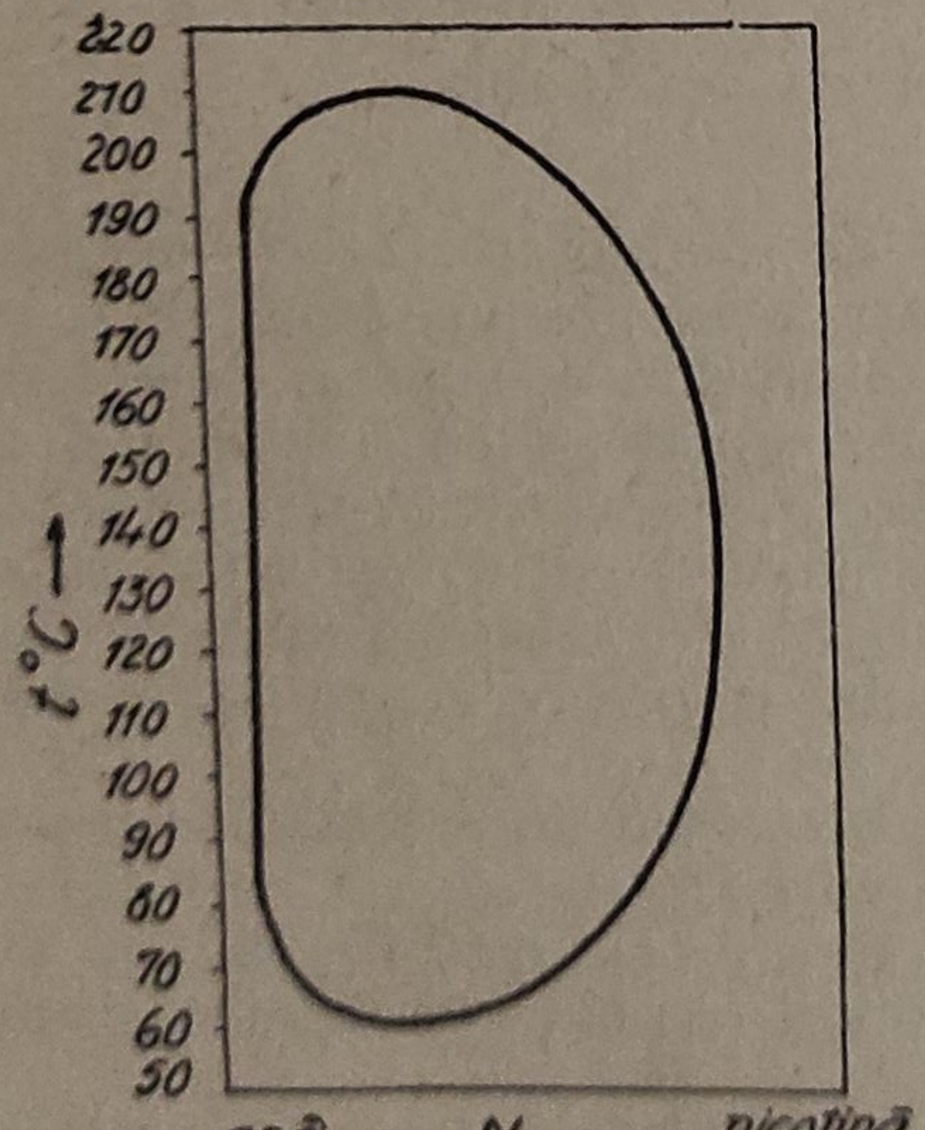


Fig. 25. — Curba de solubilitate pentru sistemul nicotină-apă.

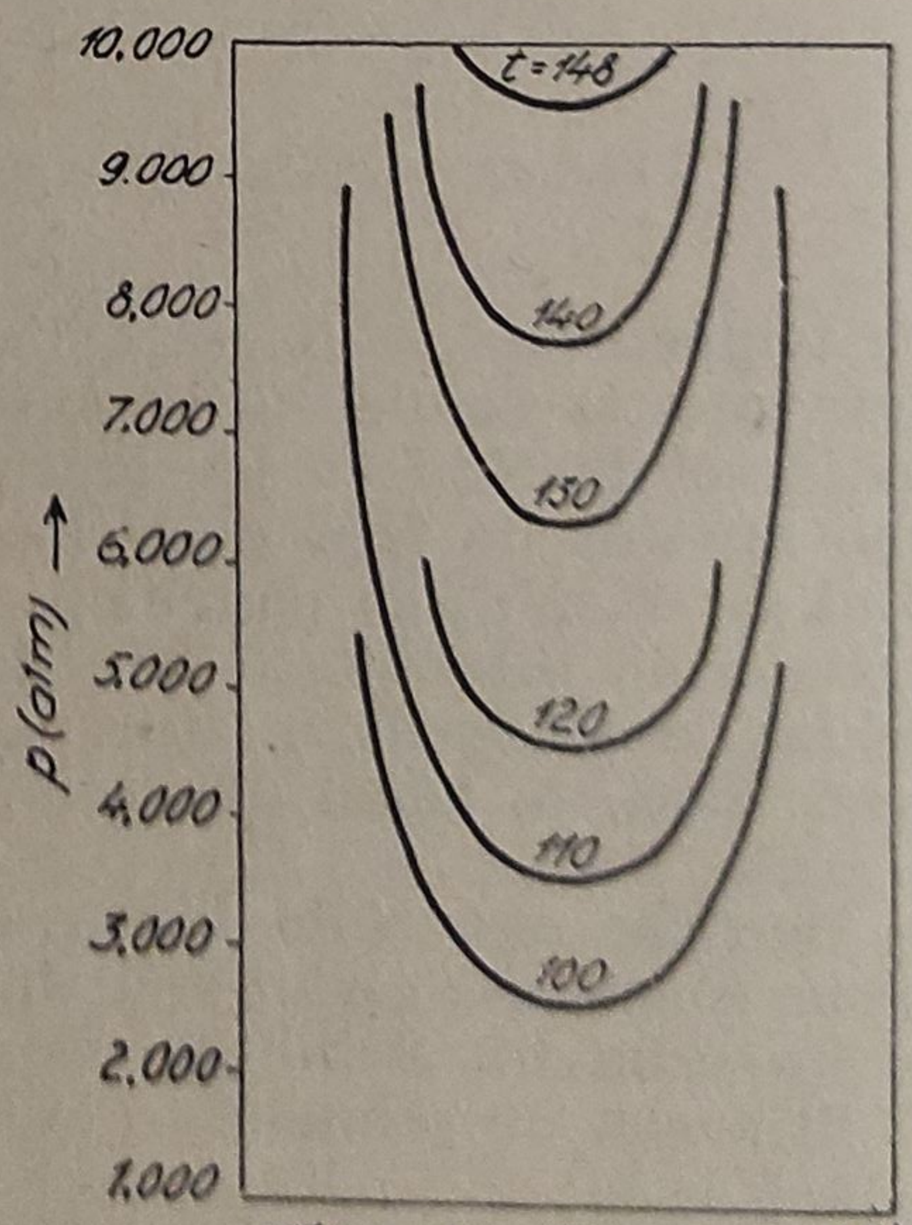


Fig. 26. — Curbe de solubilitate a gazelor N_2 şi NH_3 la diferite temperaturi pentru presiuni înalte.

La stabilirea acestor relații am presupus că faza de vapori are o comportare perfectă.

Din ecuațiile (6.44), (6.45), dacă se ia diferențiala ambelor părți pentru temperatură constantă, găsim

$$RT\, d \ln p_1 = \left(\frac{\partial \mu_1^1}{\partial p}\right) dp + RT \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial N_2^1}\right)_{p,T} dN_2^1, \tag{6.46}$$

$$RT\, d \ln p_2 = \overline{V}_2^1\, dp + RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2^1}\right)_{p,T} dN_2^1. \tag{6.47}$$

Din ecuația (6.47), dacă se presupune că soluția este ideală și se presupune că $\overline{V}_2^1$ este foarte mic, avem

$$d \ln p_2 = d \ln N_2^1,$$

de unde

$$p_2 = K(T)\, N_2^1. \tag{6.48}$$

Această ecuație arată, că solubilitatea gazului, exprimată printr-o fracție molară este proporțională cu presiunea gazului asupra soluției. Factorul de proporționalitate depinde numai de temperatură. Această regulă este valabilă deci în cazul cînd soluția este ideală și îl neglijăm pe $\overline{V}_2^1$.

Dacă vrem să dăm o relație mai exactă, nu neglijăm pe $\overline{V}_2^1$. Din ecuația de mai sus, prin integrare și presupunînd că $\overline{V}_2^1$ practic nu depinde de presiune, găsim

$$\ln \frac{p_2}{N_2^1} = \ln K' + \frac{\overline{V}_2^1 (p - p_1^0)}{RT}, \tag{6.49}$$

unde p este presiunea totală a amestecului de gaze, p_1^0 este presiunea parțială a vaporilor substanței 1 în faza gazoasă. Această ecuație a fost stabilită de Kricevskii și Cazarnovski (1936). Se vede că din ecuația (6.49) pentru cazul cînd presiunea parțială a gazului de dizolvat este mică rezultă ecuația (6.48).

Ecuația (6.46) ne dă posibilitatea de a trage concluzii asupra variației tensiunii de vapori a solventului pentru cazul cînd în sistem, care conține două faze pure în echilibru, se introduce un gaz. Dacă presupunem că soluția are comportare ideală în raport cu substanța dizolvată, ecuația (6.46) poate fi scrisă în forma

$$RT\, d \ln p_1 = \overline{V}_1^1\, dp + RT\, d \ln N_1^1.$$

Să integrăm cele două părți ale ecuației între limitele p_1^0 și p. Obținem

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \overline{V}_1^1 (p - p_1^0) \frac{1}{RT} + \ln N_1^1. \tag{6.50}$$

Ecuația găsită arată că, dacă în sistem se introduce un gaz, au loc două efecte: unul care duce la o scădere a tensiunii de vapori (se formează o

soluție, fapt care duce la scăderea tensiunii de vapori), iar celălalt la creș-terea tensiunii de vapori (prin creșterea presiunii totale a fazei gazoase).

b) Solubilitatea corpurilor solide în lichide. În acest caz, dacă considerăm soluția ca fază 2, iar corpul solid ca faza 1, din ecuația (6.6), pentru temperatură, respectiv presiune, constante găsim

$$\frac{dN_2}{dp} = -\frac{\overline{V}_2^2 - V_2^1}{RT} \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2}\right)_{p,\,T}}, \tag{6.51}$$

$$\frac{dN_2}{dT} = -\frac{\overline{S}_2^2 - S_2^1}{RT^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial N_2}\right)_{p,\,T}}. \tag{6.52}$$

Din ecuația (6.51) se vede că mărirea presiunii, în cazul că procesul de amestecare este însoțit de o mărire de volum, duce la scăderea solubilității. Dacă procesul de dizolvare este însoțit de o micșorare de volum, mărirea presiunii are ca efect creșterea solubilității.

Din ecuația (6.52) rezultă că, în cazul cînd dizolvarea este un proces endoterm, solubilitatea crește cu creșterea temperaturii, iar, în cazul cînd procesul de dizolvare este un proces exoterm, solubilitatea scade cu creșterea temperaturii.

Pentru cazul cînd soluția formată la dizolvare este ideală, ecuația (6.52) se va reduce la ecuația

$$\frac{d \ln N_2}{dT} = -\frac{Q_{\text{dis}}^0}{RT^2}. \tag{6.53}$$

c) Solubilitatea gazelor în corpurile solide. Dizolvarea gazelor în corpurile solide este însoțită de reacții chimice. Din acest motiv acest caz va fi studiat în capitolul VII referitor la reacțiile eterogene.

Observație. În cazul *a* și *b* procesul de dizolvare este legat de multe ori de reacții chimice. Din acest motiv aceste procese vor fi tratate în capitolul VII.

§ 6.12. LEGEA DE DISTRIBUȚIE NERNST-ȘILOV

Să studiem echilibrul între două soluții ale aceleiași substanțe în doi solvenți diferiți *A* și *B*, insolubili unul într-altul. Să examinăm cazul cînd în soluții nu au loc reacții chimice. În cazul echilibrului, potențialul chimic pentru substanța dizolvată este același pentru cele două faze. Avem deci

$$C_A^0(p, T) + RT \ln a_A = C_B^0(p, T) + RT \ln a_B.$$

Din această ecuație avem

$$\ln \frac{a_A}{a_B} = \frac{C_B^0(p, T) - C_A^0(p, T)}{RT}.$$

Dacă presiunea și temperatura sînt constante avem

$$\frac{a_A}{a_B} = k, \tag{6.54}$$

unde k este constanta de distribuție. Ecuația (6.54) este expresia matematică a legii Nernst-Șilov. Această lege ne spune că, la presiune și temperatură constante, raportul activităților pentru cele două soluții este constant și nu depinde de cantitatea de substanță introdusă în sistem.

Ca exemplu să luăm repartiția acidului succinic între eter și apă. În acest caz soluțiile formate pot fi considerate ca soluții ideale, dacă concentrațiile nu sînt mari. Deci raportul activităților poate fi înlocuit prin raportul concentrațiilor. Să dăm cîteva date experimentale:

c_A (eter)	c_B (apa)	c_A/c_B
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

Se vede că raportul concentrațiilor este constant.

În soluții mai concentrate activitatea nu poate fi înlocuită prin concentrație. Din acest motiv, dacă se ia raportul concentrațiilor, nu primim valori egale pentru diferite concentrații. Folosind faptul că la concentrații mici activitățile pot fi înlocuite prin concentrații, în practică, constanta k se determină în felul următor: pentru diferite cantități de substanțe introduse se determină raportul concentrațiilor, notat prin k^*. Se reprezintă curba care face legătura între k^* și cantitatea de substanță introdusă. Extrapolînd pentru cantități de substanțe foarte mici găsim valoarea constantei k.

PRESIUNEA DE VAPORI A AMESTECURILOR LICHIDE

§ 6.13. TIPURI DE CURBE DE TENSIUNE DE VAPORI PENTRU CAZUL CÎND COMPONENȚII SE AMESTECĂ ÎN ORICE PROPORȚII

Să presupunem că amestecul de vapori are o comportare perfectă. În acest caz, variația potențialelor termodinamice a componenților este dată, la temperatură constantă, de expresiile

$$d\mu_1^v = RT\, d\ln p_1, \qquad d\mu_2^v = RT\, d\ln p_2.$$

Să scriem ecuația lui Gibbs-Duhem pentru faza lichidă:

$$(1 - N_2^l)\, d\mu_1^l + N_2^l\, d\mu_2^l = 0. \tag{6.55}$$

Deoarece fazele lichidă și de vapori sînt în echilibru avem

$$\mu_1^l = \mu_1^v, \; \mu_2^l = \mu_2^v.$$

Prin urmare, ecuația (6.55) poate fi scrisă în forma

$$-(1 - N_2^l)\frac{d \ln p_1}{d(1 - N_2^l)} + N_2^l \frac{d \ln p_2}{dN_2^l} = 0,$$

de unde

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln (1 - N_2^l)} = \frac{d \ln p_2}{d \ln N_2^l} = F(N_2^l). \tag{6.56}$$

Un caz special important este cazul cînd $F = 1$. În acest caz, din ecuațiile (6.56), prin integrare, găsim

$$p_1 = p_1^0 N_1^l, \quad p_2 = p_2^0 N_2^l, \tag{6.57}$$

unde p_1^0 și p_2^0 sînt tensiunile substanțelor pure.

Dacă sînt valabile relațiile (6.57), amestecul lichid se numește ideal. Numărul amestecurilor lichide care au comportare ideală este relativ scăzut. Însă, pentru cazul cînd în amestec nu au loc reacții chimice, ecuațiile de mai sus pot fi aplicate pentru cazul cînd substanța dizolvată are o concentrație foarte mică. Astfel, ecuația întîia (6.57) poate fi aplicată pentru N_2^l foarte mici — curba $p_1(N_2^l)$ în punctul $N_2^l = 0$ are ca tangentă tocmai dreapta cu ecuația $p_1 = p_1^0 N_1^l$ —, iar ecuația a doua (6.57) poate fi aplicată în cazul cînd N_1^l este foarte mic, cu alte cuvinte curba $p_2(N_2^l)$ în punctul $N_2^l = 1$ are o tangentă cu ecuația $p_2 = p_2^0 N_2^l$.

Dacă amestecul are comportare ideală, presiunea totală este dată de expresia

$$p = p_1^0 N_1^l + p_2^0 N_2^l = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) N_2^l. \tag{6.58}$$

Deci presiunea de vapori este o funcție liniară a fracției molare N_2^l. Într-o diagramă p, N_2^l curba de reprezentare a funcției $p(N_2^l)$ este o dreaptă.

Dacă amestecul nu are o comportare ideală, presiunile p_1 și p_2 nu pot fi date prin relațiile (6.57). În acest caz se scriu expresiile

$$p_1 = p_1^0 \gamma_1 N_1^l, \quad p_2 = p_2^0 \gamma_2 N_2^l, \tag{6.59}$$

γ_1 și γ_2 fiind coeficienți de activitate. De multe ori p_2 se dă în forma

$$p_2 = p_2^0 N_2^l \exp\left[q(1 - N_2^l)^2\right], \tag{6.60}$$

unde q este constant. În acest caz, din ecuația (6.56) pentru p_1 găsim

$$p_1 = p_1^0 (1 - N_2^l) \exp\left[q (N_2^l)^2\right]. \tag{6.61}$$

Pe baza formulelor (6.60) și (6.61) se pot distinge două cazuri:

a) $q > 0$. În acest caz, curbele tensiunilor de vapori ale componenților sînt deasupra dreptelor referitoare la comportarea ideală. Curba

de presiune totală este concavă față de axa N_2, și atunci cînd tensiunile de vapori ale substanțelor au valori apropiate poate să apară în curba de tensiune un maxim.

b) $q < 0$. În acest caz, curbele tensiunilor de vapori ale componenților sînt dedesubtul dreptelor referitoare la amestecul cu comportare ideală. Curba de presiune totală este convexă față de axa N_2 și atunci cînd tensiunile de vapori ale substanțelor pure sînt destul de apropiate, tensiunea totală poate avea valoare minimă pentru o compoziție bine determinată.

Deci pot fi distinse următoarele cazuri:

1) p este funcție liniară de N_2^l;

2) p este funcție monotonă de N_2^l (curba de reprezentare a funcției p (N_2^l) este convexă față de axa N_2^l);

3) p este funcție monotonă de N_2^l (curba de reprezentare a funcției $p(N_2^l)$ este concavă față de axa N_2^l.

4) p are valoare maximă pentru o compoziție bine determinată;

5) p are valoare minimă pentru o compoziție bine determinată. Cele cinci cazuri posibile sînt arătate în figura 27, coloana întîia. Curbele de tensiune de vapori sînt curbele de deasupra.

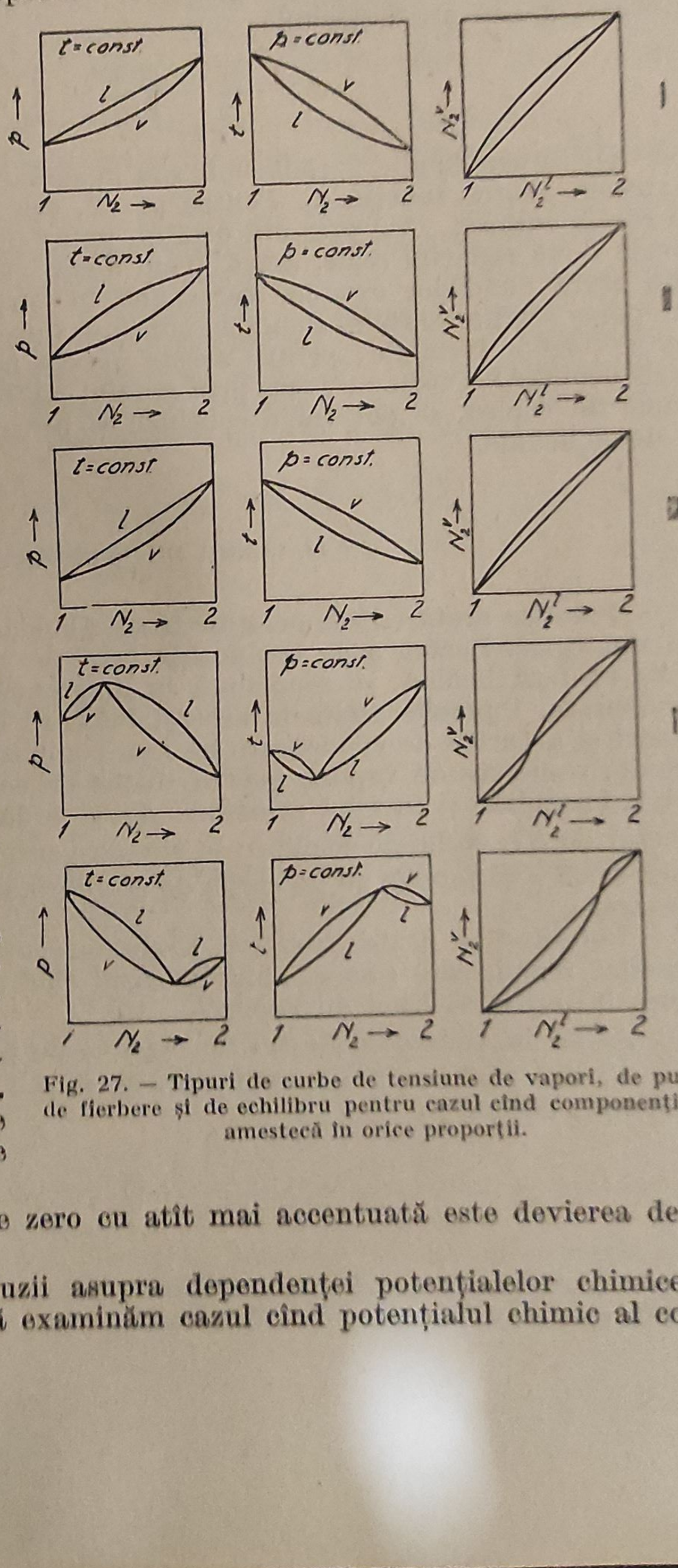


Fig. 27. — Tipuri de curbe de tensiune de vapori, de punct de fierbere și de echilibru pentru cazul cînd componenții se amestecă în orice proporții.

Cu cît q diferă de zero cu atît mai accentuată este devierea de la comportarea ideală.

Să tragem concluzii asupra dependenței potențialelor chimice a componenților de q. Să examinăm cazul cînd potențialul chimic al com-

ponentului 1 are o valoare extremă. Pentru cazul unei valori extreme avem

$$\frac{1}{RT}\frac{\partial \mu_1}{\partial N_2} = -\frac{1}{1-N_2} + 2qN_2 = 0.$$

Ecuaţia găsită are rădăcinile

$$N_2 = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2q}}.$$

Se vede că pentru $q < 2$, rădăcinile sînt imaginare, deci nu există o valoare extremă pentru funcţia μ_1. Pentru $q = 2$, cele două rădăcini sînt egale şi reale; curba $\mu_1 (N_2)$ prezintă deci un punct de inflexiune. Dacă $q > 2$ avem două rădăcini reale, adică avem două valori extreme. Segmentele din afara punctelor extreme corespund în parte stărilor metastabile şi în parte stărilor stabile. Punctele cuprinse între punctele extreme corespund stărilor instabile; pentru aceste puncte nu poate exista o singură fază lichidă. Se vede deci că, prin studiul matematic al funcţiei de tensiune de vapori, se pot trage concluzii şi pentru solubilitatea reciprocă a două lichide.

§ 6.14. CURBE DE CONDENSARE

Practica arată că compoziţiile fazelor lichide şi de vapori în general nu sînt egale. Pentru a da compoziţia fazei de vapori care este în echilibru cu faza lichidă, se reprezintă în diagramele de fază şi curbele de condensare. Punctele aflate la aceeaşi înălţime a curbei de tensiune de vapori şi a curbei de condensare ne dau compoziţia de echilibru a fazei lichide, respectiv de vapori, pentru starea de echilibru. Cele precedente pot fi formulate şi în felul următor: dacă se dă tensiunea de vapori în funcţie de N_2^l, curba de echilibru se numeşte curba de tensiune de vapori. Dacă se dă p în funcţie de N_2^v curba de echilibru se numeşte curbă de condensare.

Referitor la poziţia relativă a acestor curbe, Konovalov a formulat reguli, care sînt valabile în cazul cînd nu sîntem în apropierea punctului critic al fazei de vapori.

Avînd în vedere că destul de departe de punctul critic $\overline{V}_1^2 - \overline{V}_1^1$, $\overline{V}_2^2 - \overline{V}_2^1$ sînt pozitive, din ecuaţiile (6.10) şi (6.11), pentru temperatură constantă, găsim

$$\frac{dN_2^v}{dN_2^l} > 0. \tag{6.62}$$

Deci, *dacă se măreşte concentraţia componentului 2 într-una din faze, va avea loc o creştere a concentraţiei de echilibru şi pentru faza cealaltă*. Teorema aceasta este regula întîia a lui Konovalov.

Din ecuația (6.11) mai rezultă că

$$\operatorname{sgn}\left(\frac{\partial p}{\partial N_2^l}\right)_T = \operatorname{sgn}\left(N_2^v - N_2^l\right). \tag{6.63}$$

Din această egalitate rezultă că *presiunea de echilibru se mărește, dacă mărim cantitatea acelui component în lichid, a cărui cantitate relativă în stare de vapori este mai mare*. Această regulă se numește regula a doua a lui Konovalov.

Din ecuația (6.11) mai rezultă regula a treia a lui Konovalov : *în punctele de maxim și de minim compoziția celor două faze în echilibru este aceeași*.

Din regulele lui Konovalov rezultă că curba de condensare este întotdeauna sub curba de presiune de vapori. Aceste două curbe au puncte comune numai în punctele de maxim și de minim și în punctele corespunzătoare substanțelor pure. În diagrama din figura 27, în coloana întîia, pe lîngă curbele de tensiune de vapori sînt redate și curbele de condensare.

În sfîrșit, să dăm ecuația curbei de condensare pentru cazul amestecurilor ideale. Dacă faza de vapori se consideră ca un amestec perfect de gaze, presiunile parțiale pot fi exprimate în două feluri :

$$p_1 = p_1^0 N_1^l = p N_1^v, \qquad p_2 = p_2^0 N_2^l = p N_2^v. \tag{6.64}$$

Din ecuația $p = p_1^0 N_1^l + p_2^0 N_2^l$ găsim

$$N_1^l = \frac{p - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0}.$$

Folosind această expresie și prima ecuație (6.64) găsim

$$N_1^v = \frac{p_1^0 (p - p_2^0)}{p (p_1^0 - p_2^0)}.$$

Se vede că dependența lui p de N_2^v nu este liniară, deci în cazul amestecurilor ideale curba de condensare nu este o dreaptă.

Cîtul

$$\alpha = \frac{\dfrac{N_1^v}{N_2^v}}{\dfrac{N_1^l}{N_2^l}} \tag{6.65}$$

se numește volatilitate relativă. Pentru volatilitatea relativă a amestecurilor lichide ideale, pe baza relațiilor (6.64), (6.65), găsim

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0}. \tag{6.66}$$

§ 6.15. CURBA PUNCTULUI DE FIERBERE. CURBE DE ECHILIBRU

În practică de multe ori folosim curbele de punct de fierbere. Să examinăm cazul cînd sîntem destul de departe de starea critică. În acest caz, $(\bar{Q}_v)_2$, $(\bar{Q}_v)_1$, $\bar{V}_2^2 - \bar{V}_2^1$, $\bar{V}_1^2 - \bar{V}_1^1$ au valori pozitive. Avînd în vedere acest fapt, din ecuaţia (6.11) obţinem

$$\operatorname{sgn}\left(\frac{\partial p}{\partial N_2^l}\right)_T = -\operatorname{sgn}\left(\frac{\partial T}{\partial N_2^l}\right)_p. \tag{6.67}$$

Din relaţia (6.67) rezultă că, în cazul cînd p este o funcţie monoton crescătoare de fracţia molară N_2^l, punctul de fierbere (temperatura de fierbere) este o funcţie monoton descrescătoare de N_2^l. Dacă funcţia $p\,(N_2^l)$ este o funcţie monoton descrescătoare, funcţia $T_f(N_2^l)$ este o funcţie monoton crescătoare. Dacă în curba de tensiune de vapori apare un maxim, în curba temperaturii de fierbere apare un minim. Dacă tensiunea de vapori are o valoare minimă pentru o compoziţie determinată, în curba temperaturii de fierbere apare un maxim.

În diagramele curbelor de fierbere se mai indică de obicei curba de condensare. Din relaţiile (6.10) şi (6.11) rezultă că curba de condensare — referitoare la faza de vapori — este întotdeauna deasupra curbei punctului de fierbere — referitoare la faza de lichid. Aceste curbe au puncte comune pentru substanţele pure, şi pentru compoziţia care aparţine punctului maxim, respectiv minim. În figura 27, coloana a doua, sînt arătate cele cinci tipuri de curbe posibile ale temperaturii de fierbere şi curbele corespunzătoare de condensare.

Curbe de echilibru. În acest caz, pentru presiune constantă, se reprezintă într-o diagramă curba $N_2^v\,(N_2^l)$. Atunci cînd componenţii se amestecă în orice proporţii, curbele de echilibru pot avea formele date în coloana a treia a figurii 27.

§ 6.16. CAZUL CÎND COMPONENŢII SE AMESTECĂ ÎN MOD LIMITAT

În cazul cînd componenţii se amestecă în mod limitat, curba punctului de fierbere şi curba de solubilitate pot avea puncte de intersecţie. Avem două tipuri de diagrame pentru acest caz :

Tipul I. În figura 28 sînt reprezentate curba de tensiune de vapori, curba punctului de fierbere, curba de echilibru şi curbele de fierbere pentru diferite presiuni pentru acest tip. Un exemplu pentru tipul I îl formează amestecul fenol-*n*-butanol.

Dacă se dizolvă, la temperatură constantă, substanţa 2 în substanţa 1 tensiunea de vapori a amestecului creşte. După dizolvarea unei cantităţi bine definite de substanţă 2, curba de presiune întretaie curba de solubilitate.

După ce am atins această stare, la adăugarea componentului 2 se formează o nouă fază. În acest caz, în sistem sînt trei faze în echilibru,

deci sistemul este univariant. Presiunea de vapori nu se schimbă la adăugarea substanței 1, dar se schimbă cantitatea relativă a fazelor lichide în favoarea fazei lichide nou formate. Cantitatea relativă a fazelor lichide poate fi dată cu ajutorul regulei pîrghiilor. La adăugarea substanței 2

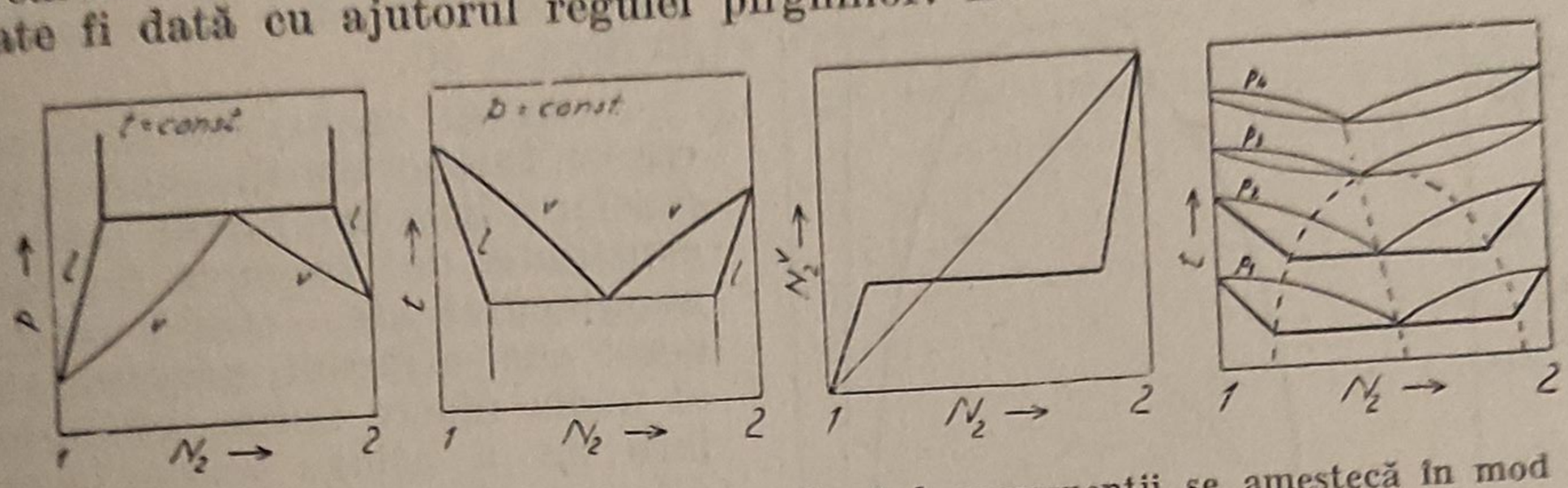


Fig. 28. — Diagrame de faze pentru cazul cînd componenții se amestecă în mod limitat (tipul I).

se ajunge la o compoziție în care faza săracă în componentul 1 dispare. După adăugare de apă, tensiunea de vapori iar se schimbă în sensul că la adăugarea componentului 2, se micșorează tensiunea de vapori, pînă ce, în sfîrșit, atingem tensiunea de vapori a substanței pure 2. În diagramă este trasată și curba de condensare. În cazul cînd în sistem sînt trei faze în echilibru, două faze lichide și una de vapori, compoziția fazei de vapori este cuprinsă între compoziția fazelor lichide în echilibru. Acest fapt este caracteristic pentru tipul I. Curba de condensare este de altfel în întregime sub curba tensiunii de vapori.

Tipul II. Acesta este caracterizat prin faptul că în sistemul care conține trei faze în echilibru : două faze lichide și una de vapori, compoziția

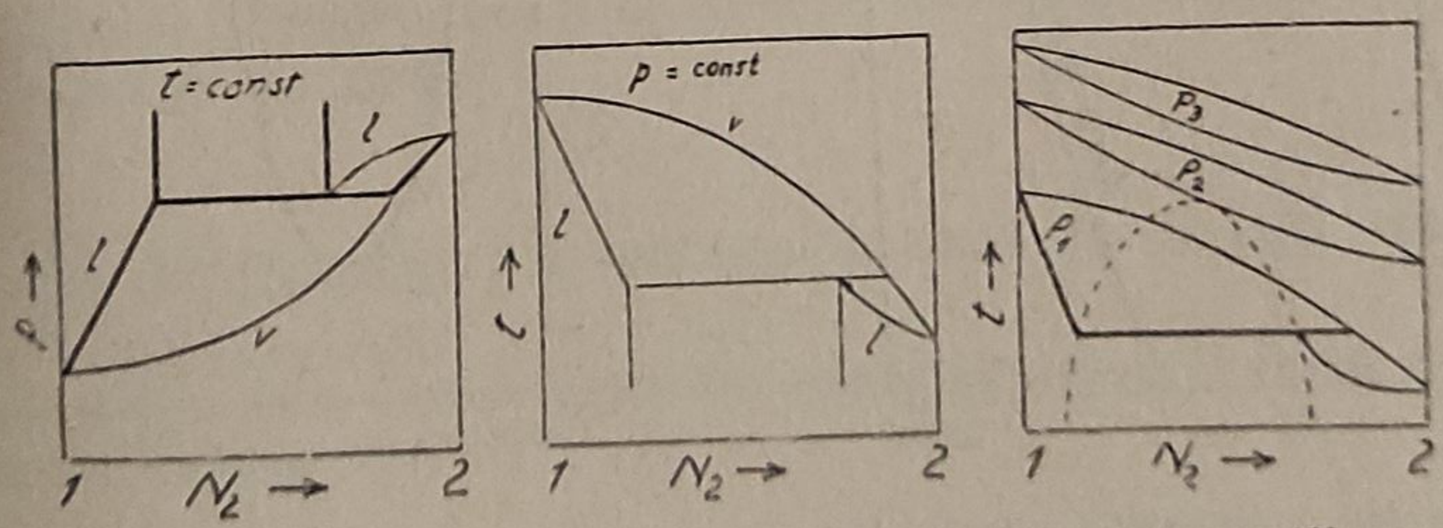


Fig. 29. — Diagrame de fază pentru cazul cînd componenții se amestecă în mod limitat (tipul II).

fazei de vapori nu este cuprinsă între compoziția fazelor lichide. În figura 29 sînt date respectiv curba de tensiune, curba punctului de fierbere și curbele punctului de fierbere pentru diferite presiuni.

Este interesant de studiat cum variază compoziția celor trei faze în echilibru (2 faze de lichid și una de vapori) cu temperatura. Să dăm cîteva exemple.

În sistemul fenol-apă, la ridicarea temperaturii, diferența între fracțiile molare ale fazelor lichide devine tot mai mică, pînă cînd în punctul

critic de miscibilitate compoziția fazelor lichide devine egală. Fracția molară pentru faza de vapori este mai mare decît fracțiile molare pentru fazele lichide. O diagramă corespunzătoare acestui caz este dată în figura 30.

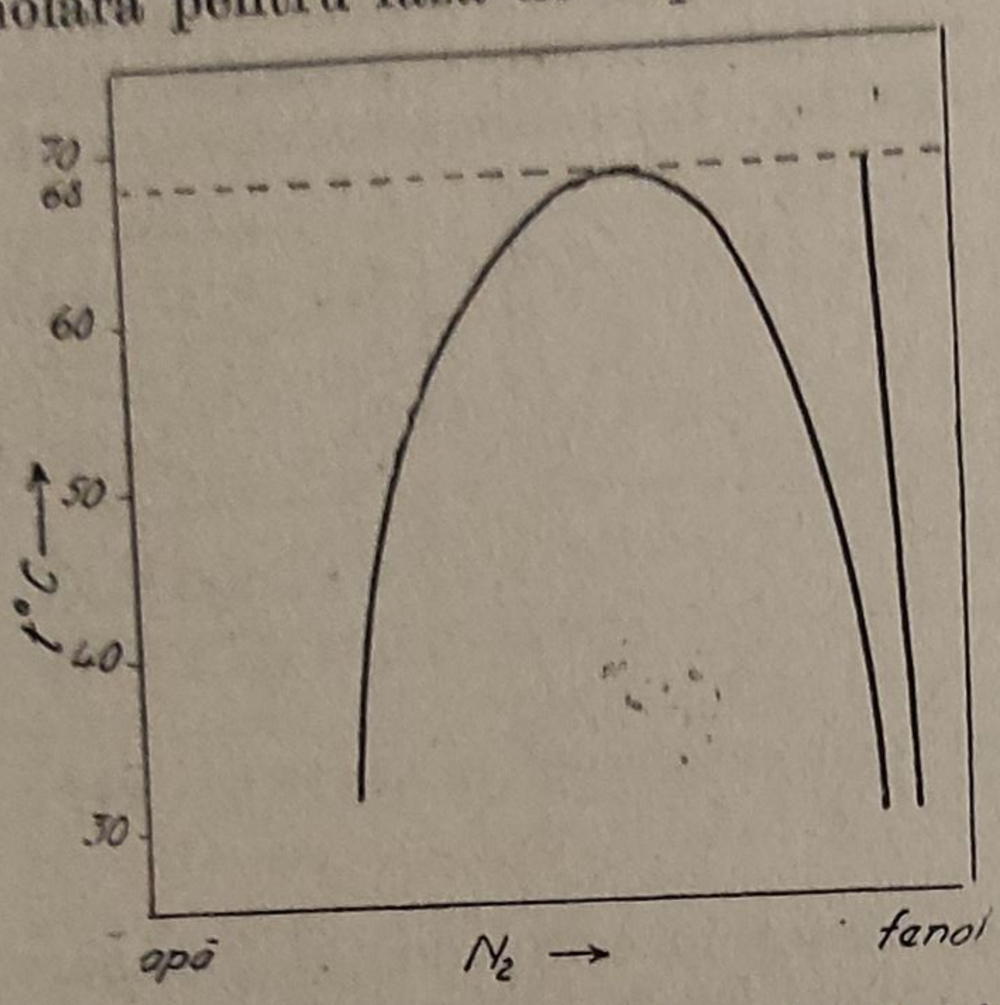


Fig. 30.—Variația compoziției celor trei faze în echilibru cu temperatura în sistemul fenol-apă.

Avem cazuri cînd, la ridicarea temperaturii, compozițiile fazelor lichide rămîn aproape constante, de exemplu în cazul amestecului eter etilic-apă. În acest caz, atingem punctul critic al uneia dintre fazele lichide înainte de a atinge starea în care diferența între cele două faze dispare (fig. 31).

În unele cazuri substanțele lichide se amestecă, la temperaturi mici, în orice proporții, iar la temperaturi mai ridicate ele se amestecă în mod limitat. În cazul etan-alcool etilic avem tocmai acest caz (fig. 32).

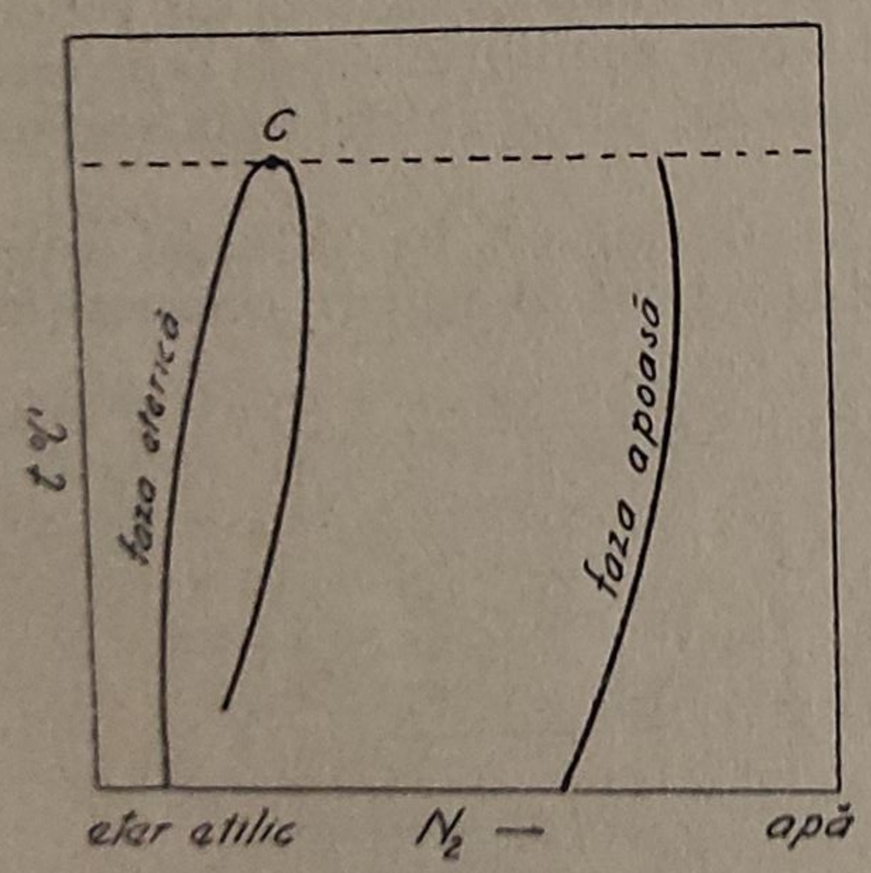


Fig. 31.— Variația compoziției celor trei faze în echilibru cu temperatura în sistemul apă-eter etilic.

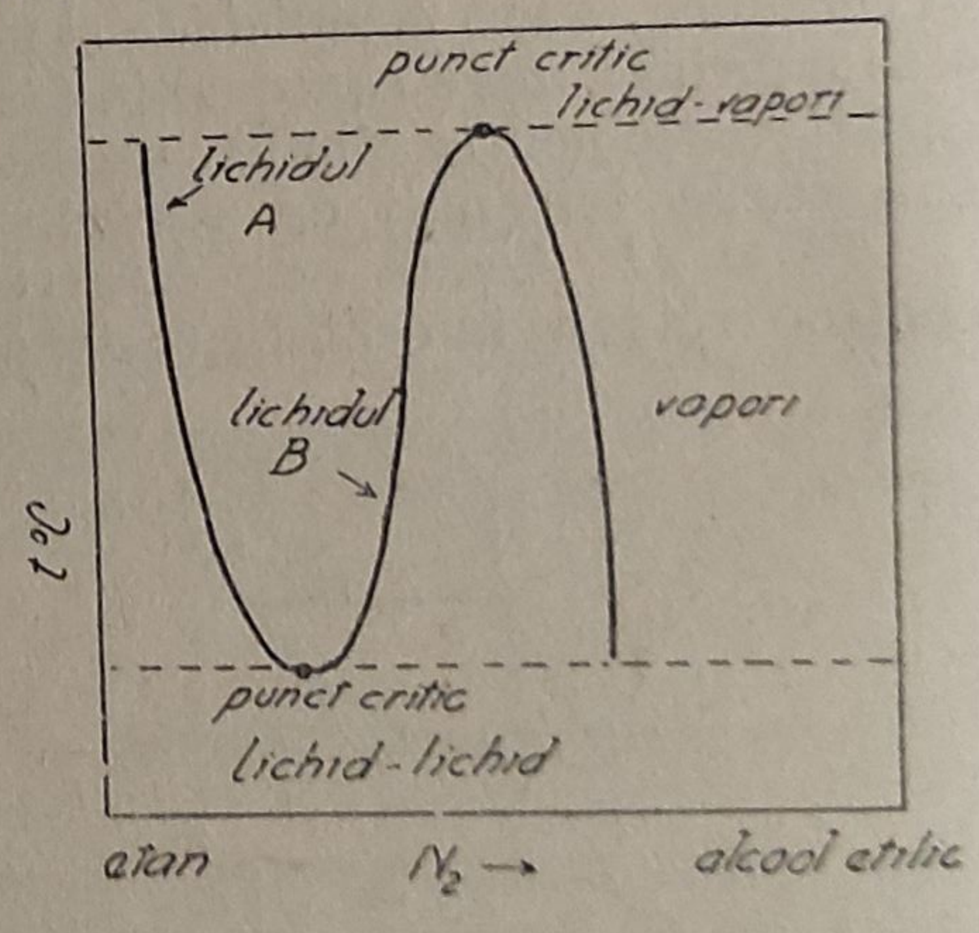


Fig. 32. — Variația compoziției celor trei faze în echilibru cu temperatura pentru sistemul etan-alcool etilic.

§ 6.17. CAZUL CÎND COMPONENȚII PRACTIC NU SE AMESTECĂ

În acest caz, diagrama de fază este redată în figura 33 pentru amestecul clorbenzen și apă.

Punctul de fierbere este practic independent de compoziția sistemului. Dacă se îndepărtează vaporii formați, unul din componenți dispare

mai repede și punctul de fierbere se urcă la punctul de fierbere al componentului pur. Dacă presiunile de vapori ale componenților puri sînt p_1^0 și p_2^0, presiunea totală a fazei de vapori va fi

$$p = p_1^0 + p_2^0.$$

Din acest fapt reiese că punctul de fierbere al sistemului la o presiune exterioară dată este mai mic decît al componenților puri. S-a stabilit că raportul numerelor de moli în faza de vapori este egal cu raportul tensiunilor de vapori ale componenților puri:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0}. \qquad (6.68)$$

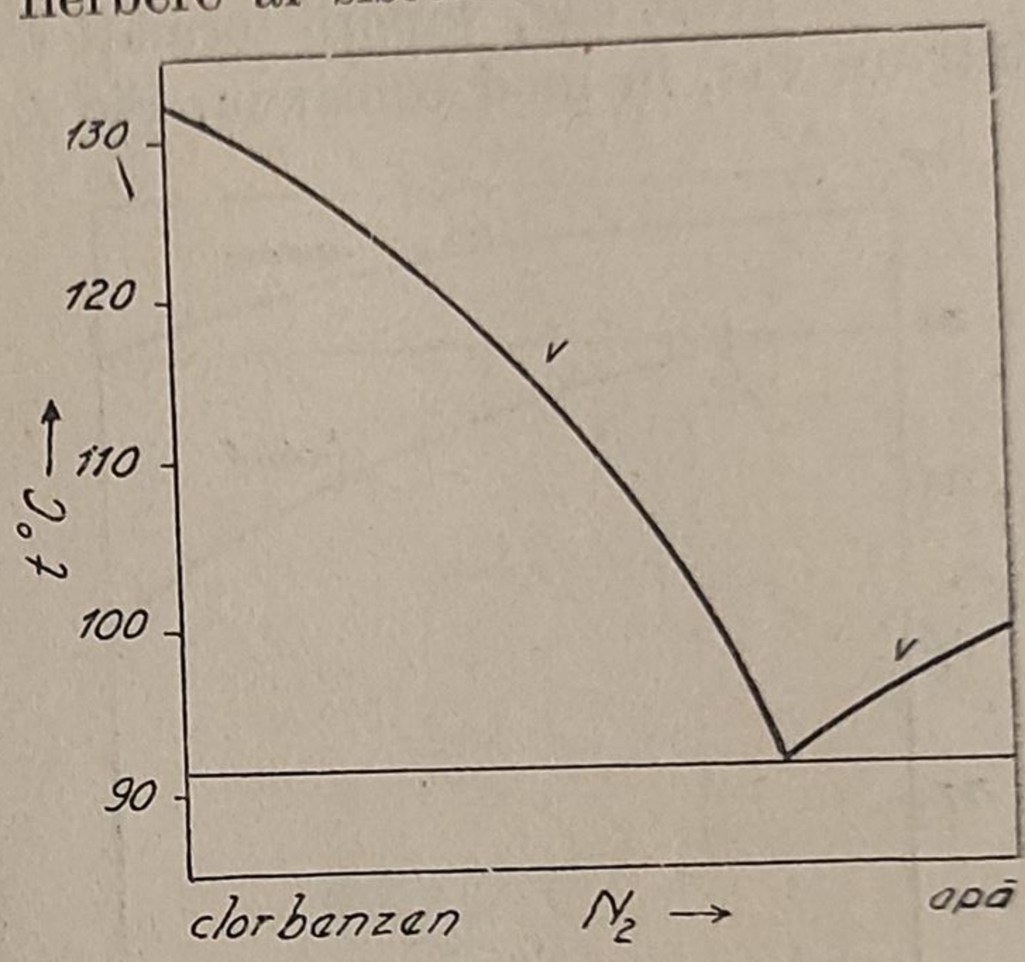


Fig. 33. — Diagrama punctului de fierbere pentru sistemul clorbenzen-apă.

Faptul că are loc ecuația (6.68) poate fi folosit pentru determinarea greutății moleculare a substanțelor care în starea lichidă practic nu se amestecă cu un lichid în cantitate bine determinată și cunoscută. Mai trebuie cunoscute: cantitatea substanței (cu greutate moleculară necunoscută) în grame și tensiunile de vapori ale componenților puri.

Faptul că punctul de fierbere al amestecului este mai mic decît punctul de fierbere al componenților puri se folosește în practică și în cazul distilării cu vapori de apă.

§ 6.18. SEPARAREA COMPONENȚILOR UNUI AMESTEC LICHID

Pentru separarea componenților amestecurilor lichide au fost elaborate diferite procedee.

A. **Evaporarea într-un sistem închis.** Să presupunem că diagrama punctului de fierbere are forma dată în figura 27 (coloana întîia, diagrama a doua). Dacă pornim de la un amestec lichid, în care fracția molară pentru substanța volatilă este 0,8, mersul distilării este redat în figura 34, unde în abscisă s-a luat raportul dintre cantitatea de substanță volatilă condensată și cantitatea inițială de amestec, exprimate în numere de moli. La începutul distilării, fracția molară pentru substanța volatilă este, pentru faza de vapori, mai mare decît 0,8, dar, în măsura în care distilația continuă, scade pînă cînd, la evaporarea completă a lichidului, atinge valoarea 0,8. Deci pentru a separa componenții trebuie să procedăm în felul următor: se evaporă numai o parte a lichidului și vaporii formați

se îndepărtează din sistem. Acești vapori se condensează și procesul se repetă. Acest procedeu are un inconvenient foarte mare prin faptul că nu este un procedeu continuu și substanța pură se găsește în cantitate mică.

B. **Evaporarea deschisă.** Schema aparatului folosit pentru evaporarea deschisă este redată în figura 35.

În acest caz, vaporii formați se îndepărtează din sistem și se adună într-un vas, în mod continuu. Fie L cantitatea de lichid în moli iar N_2^l

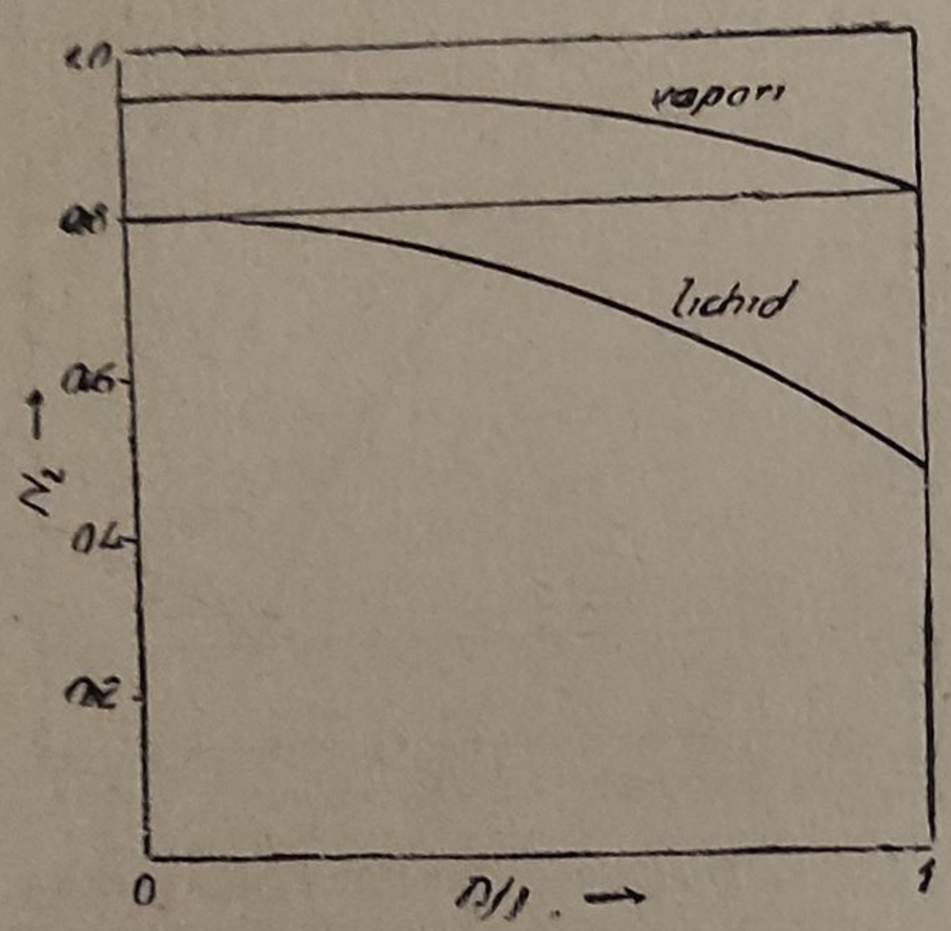


Fig. 34. — Variația compoziției a fazelor de lichid și de vapori la procesul de evaporare într-un sistem închis.

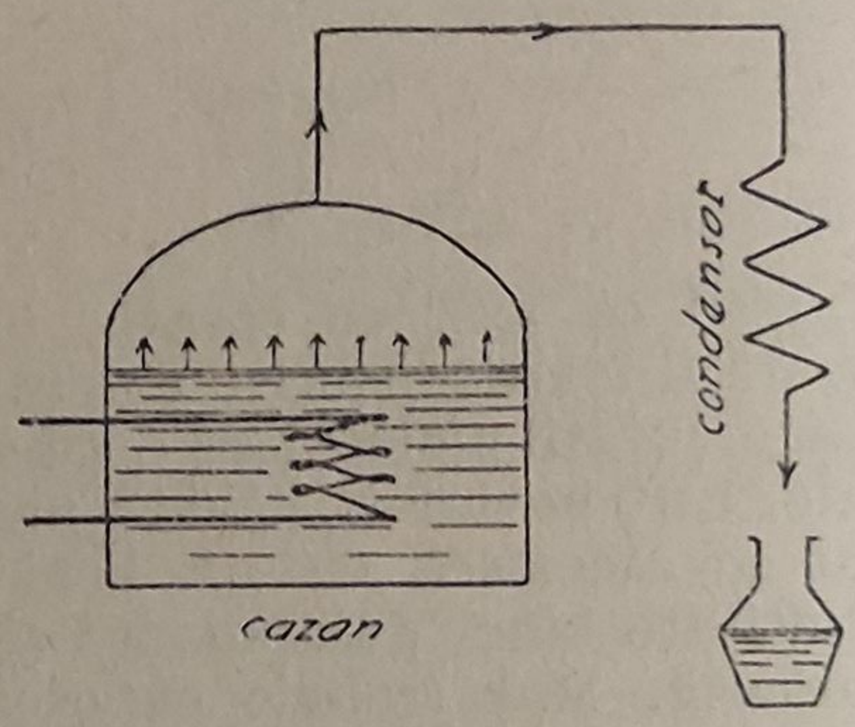


Fig. 35. — Schema instalației folosită la evaporarea deschisă.

fracția molară pentru componentul mai volatil. Fie de asemenea D masa totală a lichidului colectat, V cantitatea fazei de vapori iar N_2^v fracția molară pentru componentul mai volatil în faza de vapori. După evaporarea a dL moli, rămîn de distilat, $L - dL$ moli, cu fracția molară $N_2^l - dN_2^l$. În starea de vapori au trecut $N_2^v\, dL$ moli din substanța volatilă. Deci, pentru bilanțul de materie a componentului mai volatil avem

$$N_2^l\, L = (N_2^l - dN_2^l)\ \ (L - dL) + N_2^v\, dL.$$

Deoarece termenul $dN_2^l\, dL$ este un termen mic, de ordinul al doilea, el se poate neglija pe lîngă termenii de ordinul întîi. Găsim deci

$$\frac{dL}{L} = \frac{dN_2^l}{N_2^v - N_2^l},$$

de unde, prin integrare, rezultă

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{N_{20}^l}^{N_2^l} \frac{dN_2^l}{N_2^v - N_2^l},$$

unde L_0 este numărul de moli ai lichidului de distilat în starea inițială, cu compoziția N'_{20}. În cazul amestecurilor ideale avem

$$N_2^v = \frac{\alpha N_2^l}{1 + (\alpha - 1) N_2^l}.$$

Introducînd această expresie în funcția de sub semnul de integrat, după efectuarea integralei, avem

$$\ln \frac{L}{L_0} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{N_2^l (1 - N_{20}^l)}{N_{20}^l (1 - N_2^l)} + \ln \frac{1 - N_{20}^l}{1 - N_2^l}.$$

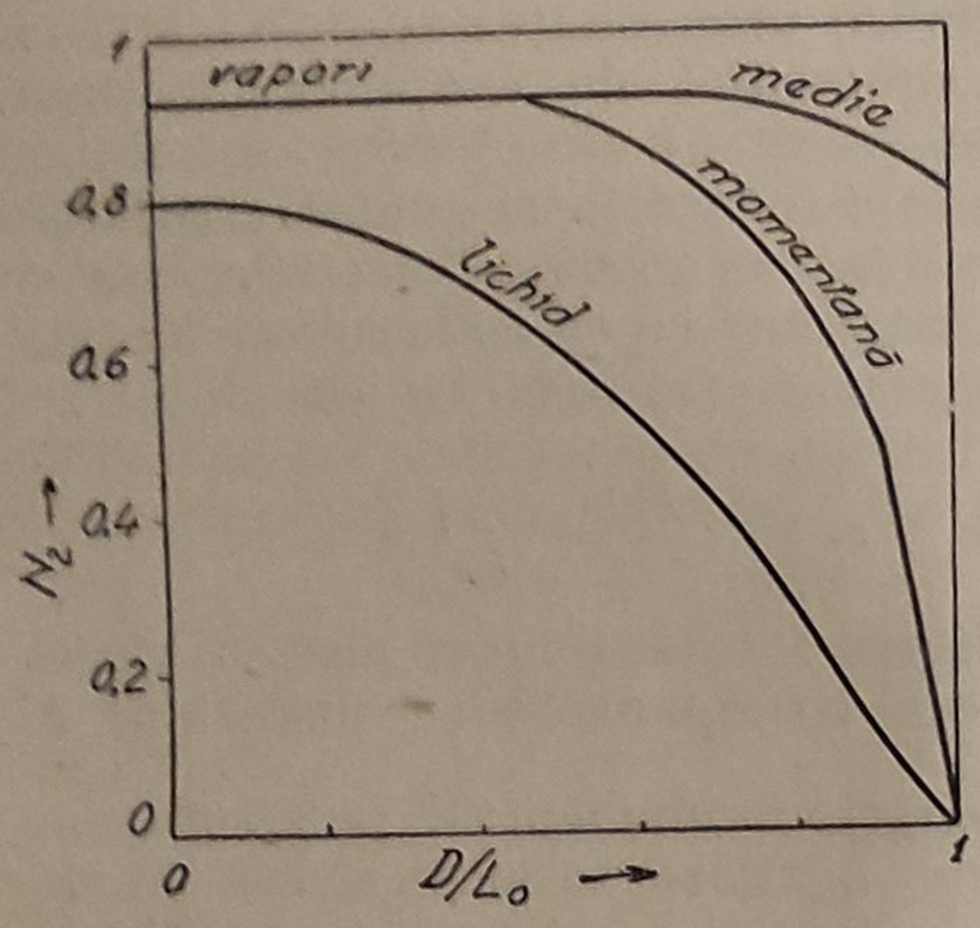


Fig. 36. — Variația compoziției fazelor de lichid și de vapori la procesul de evaporare deschisă.

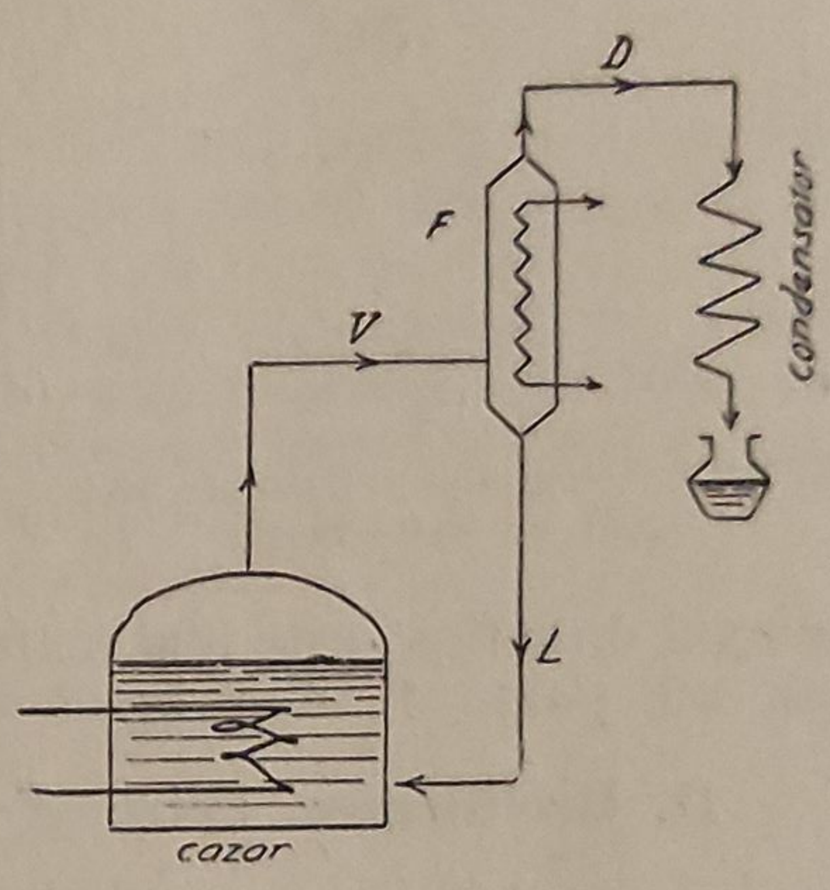


Fig. 37. — Schema instalației în care se realizează deflegmația.

În diagrama din figura 36 este reprezentată dependența lui N'_2 de D/L_0, pentru procesul de distilare. Se vede că această metodă este mult mai eficace decît evaporarea închisă. Ultimele picături ale amestecului conțin aproape substanța pură greu volatilă. Acest procedeu este un proces continuu, dar are inconvenientul că substanța pură, greu volatilă, se găsește în cantitate foarte mică. Această metodă însă poate fi perfecționată prin diferite procedee, ca *deflegmația și rectificarea*.

C. Deflegmația. Eficacitatea metodei de evaporare deschisă poate fi îmbunătățită dacă între cazan și condensator se intercalează un refrigerent de reflux (F), în care o parte a vaporilor formați se condensează fiind apoi reîntroduși în cazanaul de distilare. Schema aparaturii este redată în figura 37.

Procesul de deflegmație poate fi înțeles pe baza diagramei din figura 38, în care este reprezentată curba punctului de fierbere și cea de condensare. Din lichidul cu compoziția N'_2 se formează vapori cu compoziția N''_2. Vaporii se condensează în parte în refrigerentul de reflux. În refrigerentul de reflux temperatura se menține la o valoare constantă și această temperatură este mai mică decît temperatura din cazan. În acest caz, starea

substanței din refrigerentul de reflux este reprezentată printr-un punct C din domeniul eterogen. Din acest motiv, pentru această stare apar două faze în echilibru, o fază lichidă și una de vapori. Compoziția lichidului format și a vaporilor sînt date de punctele D și E. Lichidul format prin condensare (în cantitate de L moli) se introduce ca reflux în cazan. Din figura 38 se vede că vaporii care condensează sînt mai bogați în substanța mai volatilă decît vaporii formați în cazan, deci prin deflegmație se mărește într-adevăr eficacitatea procesului de evaporare deschisă. Acest rezultat a fost posibil însă numai prin faptul că este mai mică cantitatea de substanță găsită. Separația este cu atît mai bună cu cît refluxul are o cantitate mai mare, deci cu cît

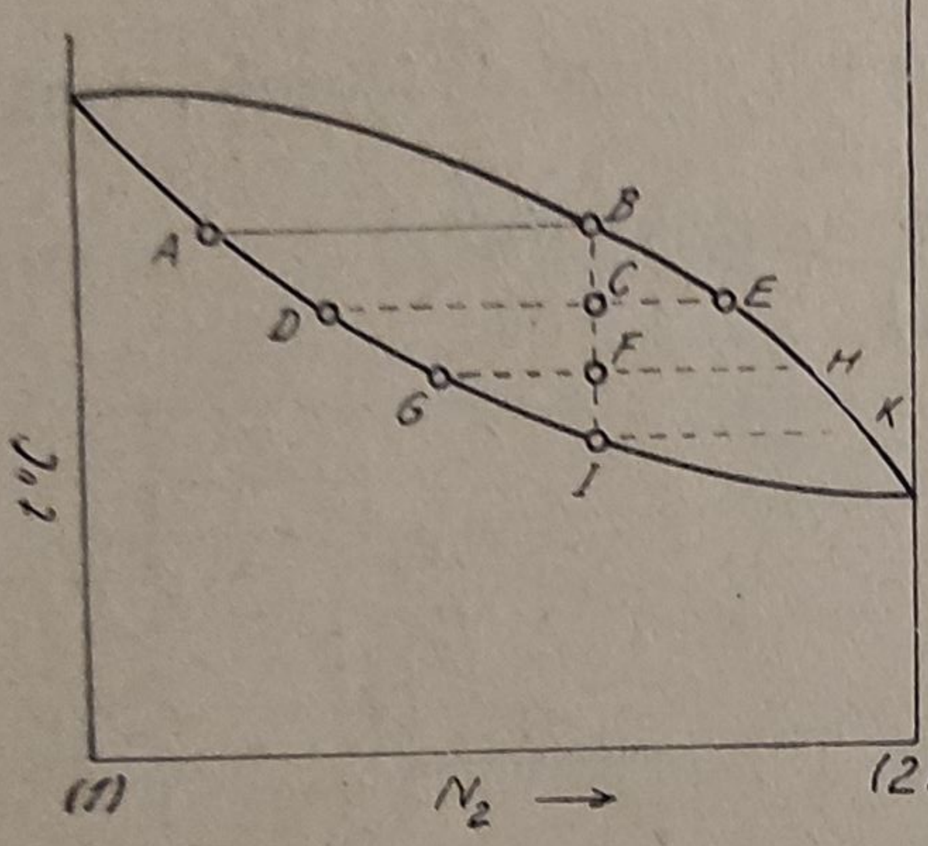


Fig. 38. — Diagrama referitoare la procesul de deflegmație.

$$R = \frac{L}{D},$$

raportul de reflux, este mai mare. Puritatea substanței care poate fi găsită însă nu poate fi mai bună decît cea corespunzătoare punctului K

D. **Rectificarea.** Petru a îmbunătăți randamentul procesului de distilare se intercalează în sistem și o coloană de rectificare. În coloana de rectificare se face un contracurent: lichidul din deflegmator ne dă un curent de lichid de sus în jos, iar vaporii formați în cazan ne dau un curent de jos în sus. În coloana de rectificare se introduc talere, prin

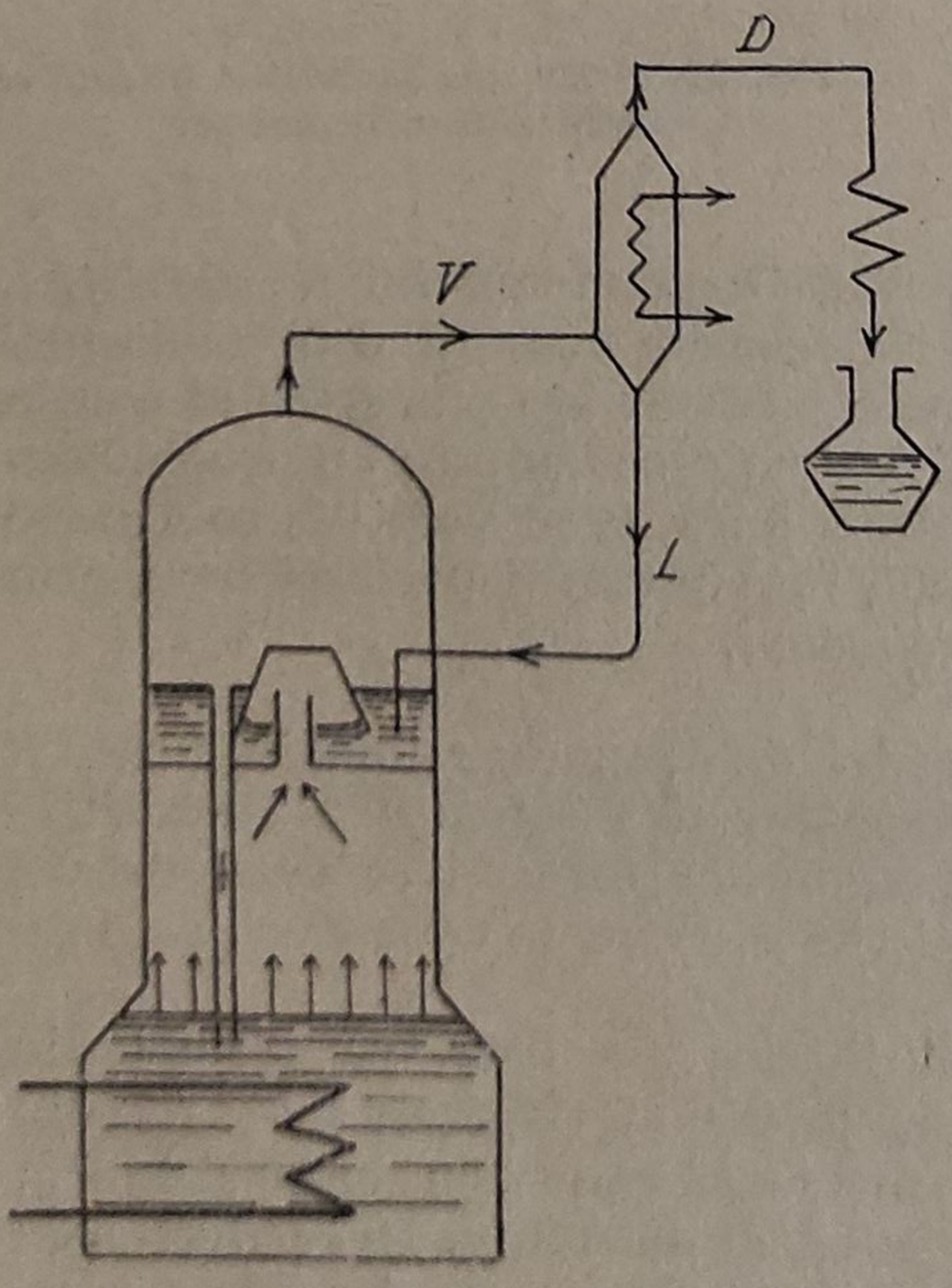


Fig. 39. — Schema coloanei de rectificare cu un singur taler.

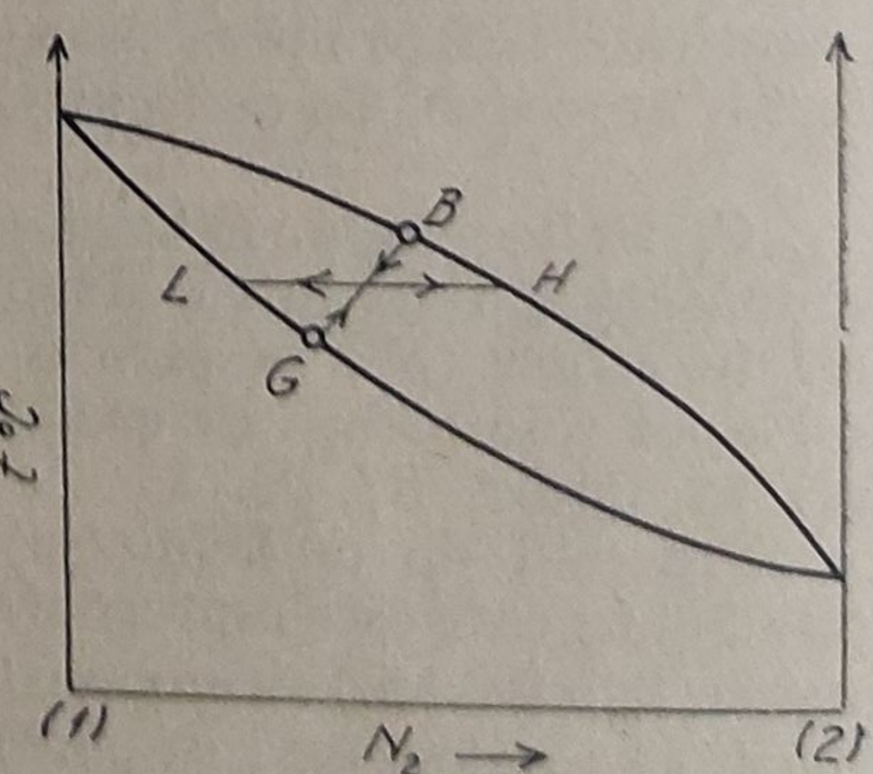


Fig. 40. — Drumul procesului în coloana de rectificare.

care se realizează un contact intensiv între cele două curente (fig. 39). Pentru a înțelege esența rectificării să luăm numai un taler. Pe taler curge un lichid cu temperatură mai mică decît a vaporilor. Are loc un proces de egalare a temperaturii. Din diagrama din figura 40 se vede că în decursul acestui proces vaporii se vor îmbogăți în substanța mai volatilă. Prin aceasta se mărește cantitatea de vapori care trece în condensor, deci timpul distilației poate fi redus. În practică se folosesc coloane de distilare cu mai multe talere.

§ 6.19. FENOMENE CRITICE

În cele precedente ne-am ocupat de fenomenele critice în sisteme cu doi componenți și cu două faze. Să aplicăm cele spuse în paragraful 6.5 pentru un sistem care conține o fază lichidă și o fază de vapori.

Diferența între compoziția fazelor scade pe măsură ce crește presiunea, datorită scăderii diferenței între temperaturile de fierbere ale componenților soluției cu creșterea lui p. Din acest motiv o dată cu ridicarea presiunii se ingustează „lentila" (fig. 41).

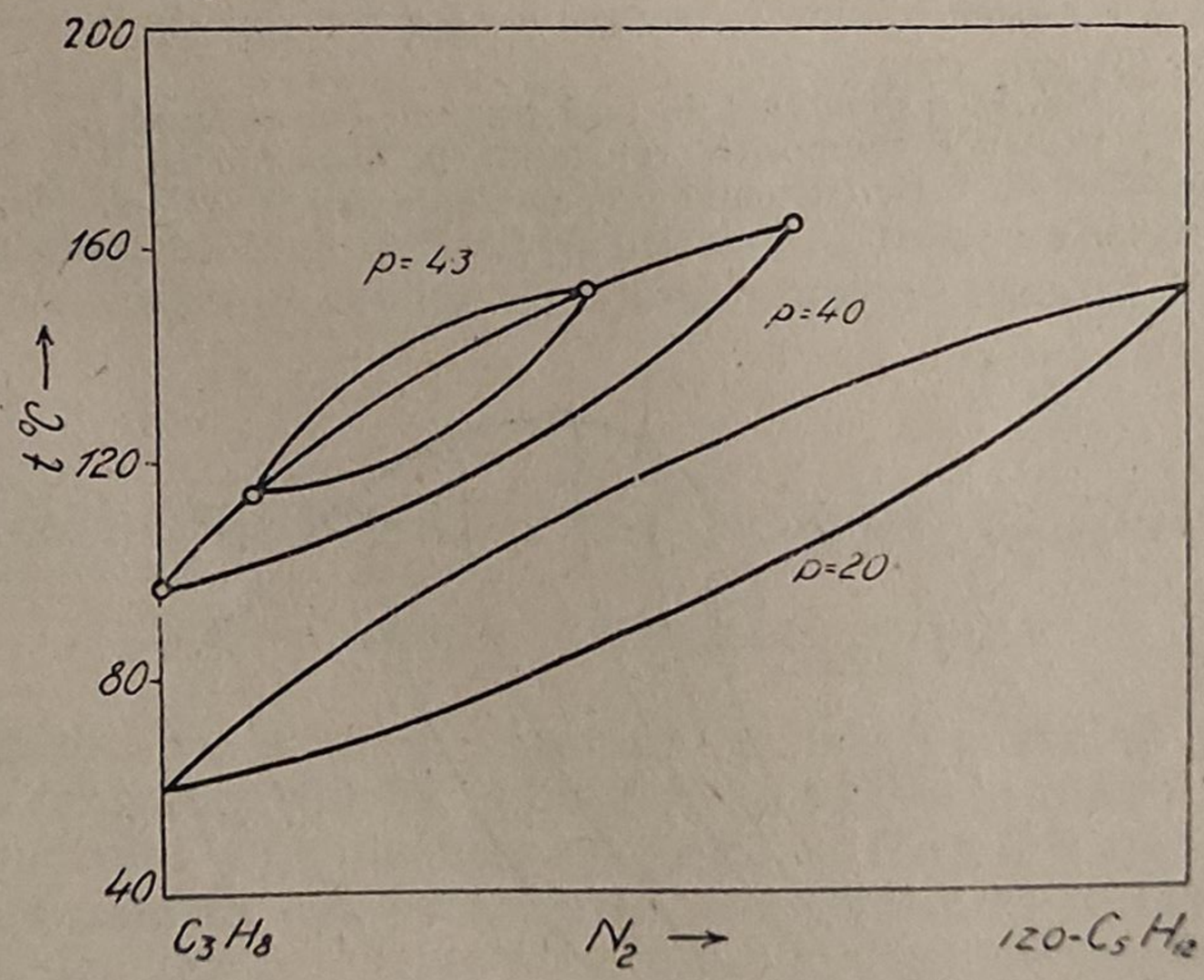


Fig. 41. — Influența presiunii asupra echilibrului lichid-vapori pentru sistemul C_3H_8-izo-C_5H_{12}.

Dacă presiunea fazei de vapori depășește presiunea critică a unuia din componenți puri, nu se poate ajunge la un echilibru între cele două faze pentru orice concentrație. În acest caz „lentila" corespunzătoare presiunii date se va desprinde de axa respectivă. La creșterea ulterioară a presiunii se va produce desprinderea lentilei și de a doua axă a ordonatelor.

Pentru amestecurile binare, comportarea sistemului în domeniul critic este mult mai complicată decît pentru sistemele cu un singur component. Pentru a vedea mai bine unele proprietăți, pe lîngă diagrama t, N_2,

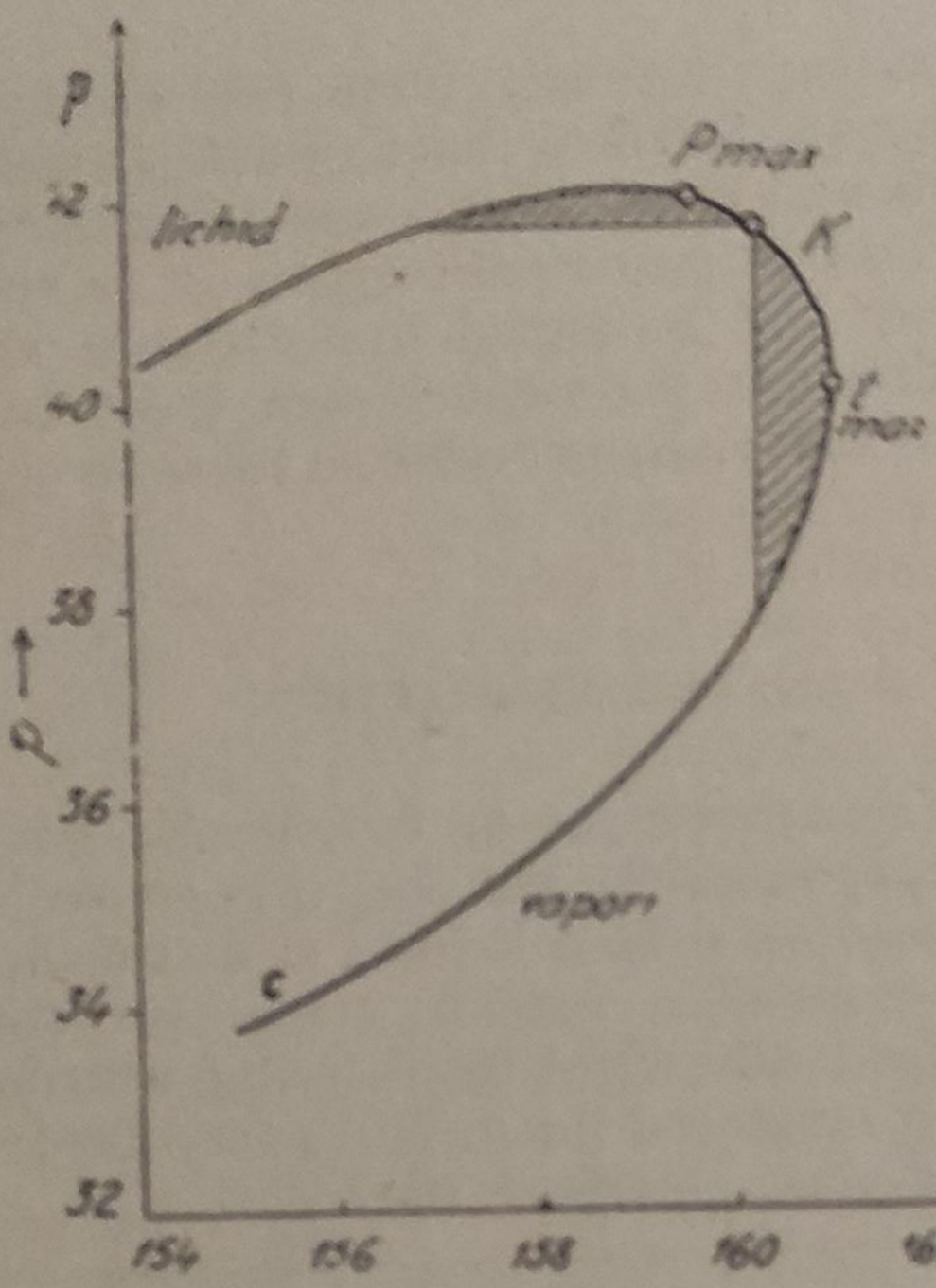


Fig. 42. — Diagrama de fază presiune-temperatură pentru o compoziție constantă, în domeniul critic (sistemul propan-izopentan).

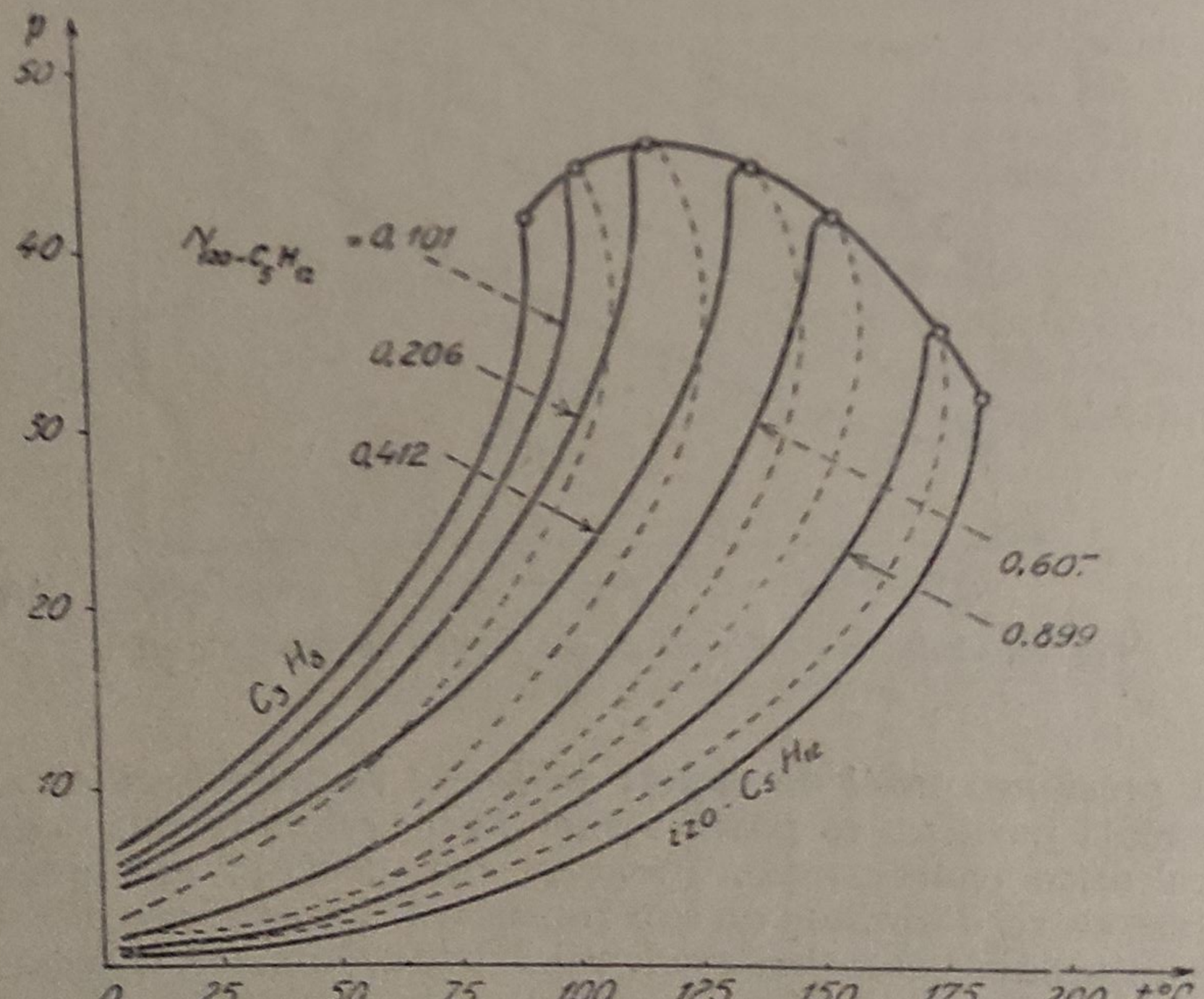


Fig. 43. — Proiecția curbei critice pe planul *p*, *t*. Proiecția este înfășurătoarea curbelor *p*, *t* construite pentru diferite compoziții.

dată mai sus, se mai construiește o diagramă de echilibru p, t. În această diagramă se dă dependența lui p de t pentru N_2 constant (fig. 42). Dacă în diagrama p, t se iau curbe $p = p\ (t)$ referitoare la diferite compoziții, înfășurătoarea acestor curbe ne dă proiecția curbei critice pe planul p, T (fig. 43.).

Să studiem diagrama din figura 42. Se vede, că curba de condensare (cK) și cea de fierbere (fK) se unesc în punctul *critic* K în care dispare diferența între proprietățile celor două faze.

Pentru substanțele pure în punctul critic există echilibru la p_c și T_c și proprietățile fazelor sînt în acest punct identice. La sistemele binare aceasta nu se observă. După cum se vede din diagramă, faza lichidă, de exemplu poate să existe și la $T > T_c$ și $p < p_c$, de aceea și presiunea vaporilor saturați poate scădea cu temperatura (porțiunea $p_{max} - K$ din figura 42).

Spre deosebire de condensarea obișnuită, pentru un sistem binar de compoziție dată există un anumit domeniu de p și T, în care condensarea parțială este urmată de transformarea lichidului în vapori. Această transformare a căpătat denumirea de *condensare inversă* (retrogradă). Acest fenomen are loc în cazul cînd, la temperatură constantă — cuprinsă între T_K și T_{max} — se mărește presiunea exterioară.

Dacă presiunea se menține constantă și are valoarea cuprinsă între p_K și p_{max} pornind de la o stare în care în sistem există o fază lichidă, la ridicarea temperaturii se produce următorul fenomen: lichidul se evaporă parțial la încălzire, dar, începînd de la o anumită temperatură (care depinde de presiune) încălzirea ulterioară duce la scăderea cantității de vapori. Apoi sistemul devine din nou omogen, trecînd în intregime în lichid.

ECHILIBRUL ÎNTRE FAZE SOLIDE ȘI LICHIDE

§ 6.20. STUDIUL CAZURILOR POSIBILE

În diagrama de fază se trasează curbele punctului de topire și a punctului de congelare. Curba punctului de topire se referă la faza solidă, iar curba punctului de congelare se referă la faza lichidă.

Tratarea acestui caz este foarte asemănătoare tratării echilibrului lichid-vapori. În loc de curba punctului de fierbere trebuie să vorbim despre curba punctului de topire, iar în loc de curba de condensare trebuie să vorbim despre curba punctului de congelare.

Regula lui Konovalov poate fi aplicată și în acest caz și ne spune că curba punctului de congelare este întotdeauna deasupra curbei punctului de topire. Aceste curbe au puncte comune numai în punctele corespunzătoare substanțelor pure și în punctele de maxim și de minim.

Și pentru astfel de sisteme putem stabili trei posibiltăți.

I. *Componenții se amestecă în faza solidă în orice proporție.* Se pot distinge trei cazuri particulare:

1) punctul de topire este o funcție monotonă de compoziție (de ex. sistemul Cu-Ni; fig. 44);

2) pentru o compoziție bine determinată punctul de topire are o valoare minimă (de ex. sistemul $HgBr_2 - HgJ_2$; fig. 45);

3) pentru o compoziție bine determinată, punctul de topire are o valoare maximă (de ex. soluția solidă a izomerilor optici *d-* și *l-* carvoximă; fig. 46).

II. *Componenții în faza solidă se amestecă în mod limitat.* În acest caz apare un punct eutectic în care sînt prezente în sistem trei faze în echilibru, două solide și una lichidă.

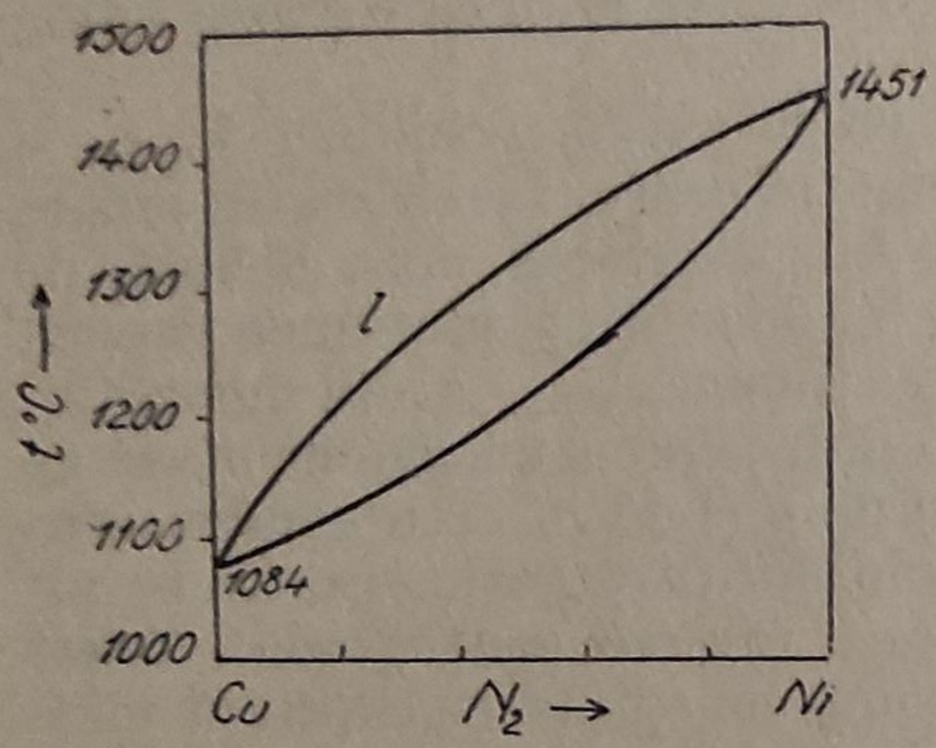


Fig. 44. — Curbele punctului de fierbere și a punctului de congelare pentru sistemul Cu—Ni.

Se pot distinge două tipuri:

1) Compoziția fazei lichide este cuprinsă între compoziția fazelor solide (de ex. $KNO_3 - TlNO_3$). Diagrama de fază pentru acest caz este redată în figura 47.

Să examinăm ce variații au loc în sistem, dacă temperatura lui scade, pornind din starea lichidă (Starea *G*). În decursul răcirii întretăiem curba punctului de congelare. În acest caz, la o răcire ulterioară, apare o fază solidă cu compoziția dată de punctul *H*. Se vede că cristalele formate sînt mai bogate în KNO_3, deci compoziția lichidului se va ameliora în raport cu componentul $TlNO_3$. Din acest motiv, starea lichidului va varia de-a lungul curbei *AC*. Atingînd punctul *C*, pe lîngă cristale cu compoziția dată de punctul *A*, se formează cristale cu compoziția dată de

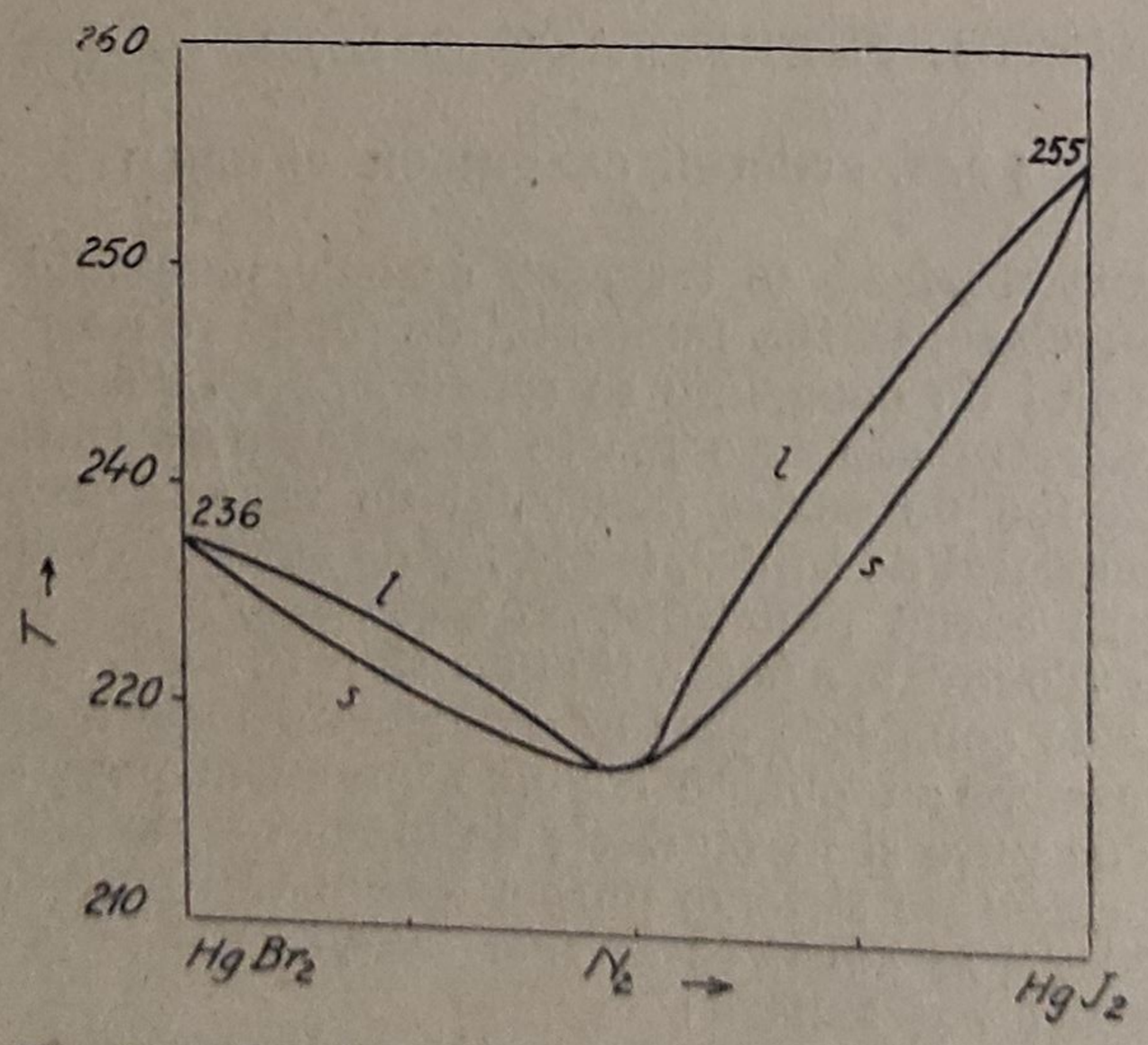


Fig. 45. — Curbele punctului de topire și a punctului de congelare pentru sistemul $HgBr_2 - HgJ_2$.

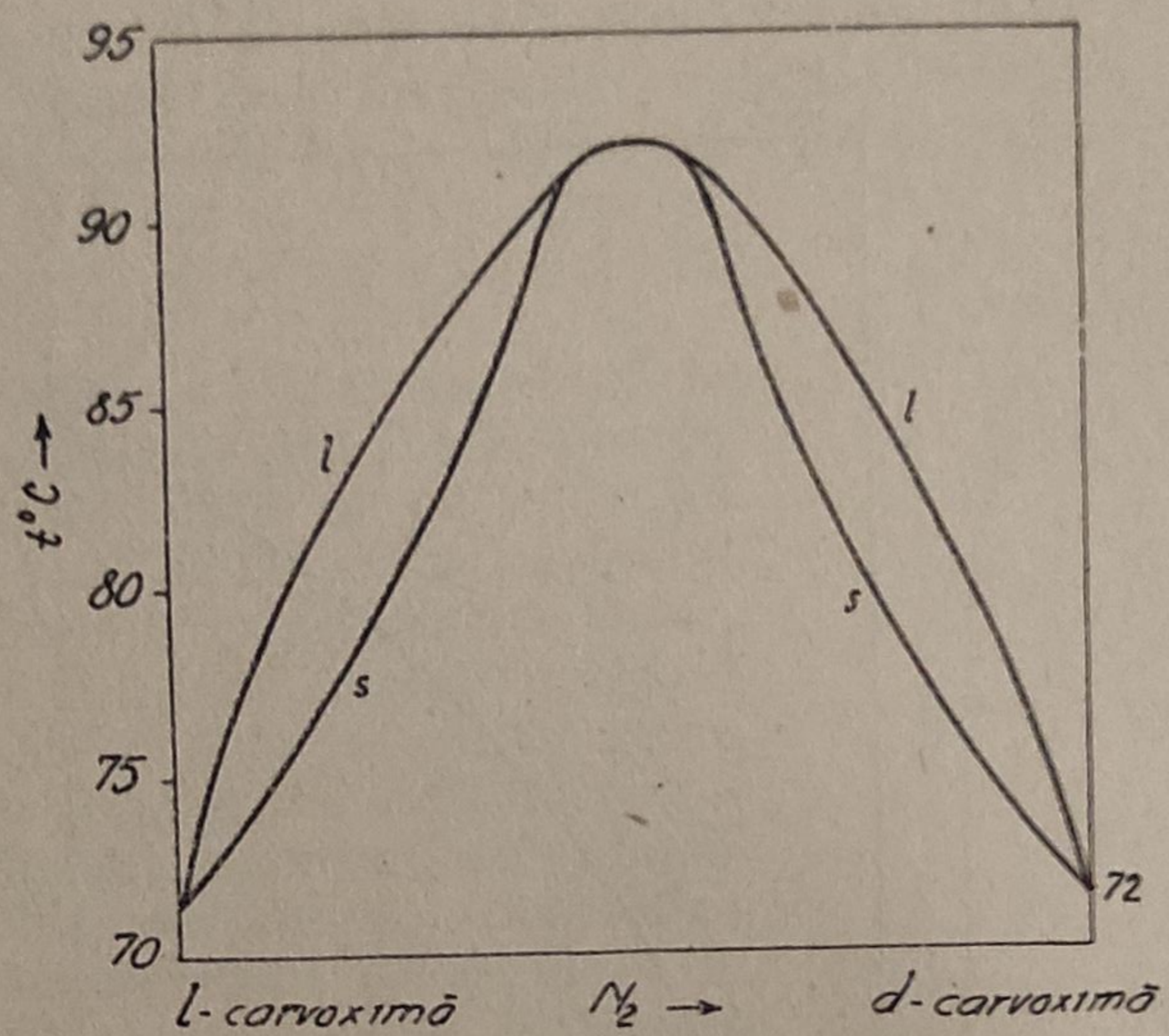


Fig. 46. — Curbele punctului de topire și a punctului de congelare pentru sistemul: *l*-carvoximă și *d*-carvoximă.

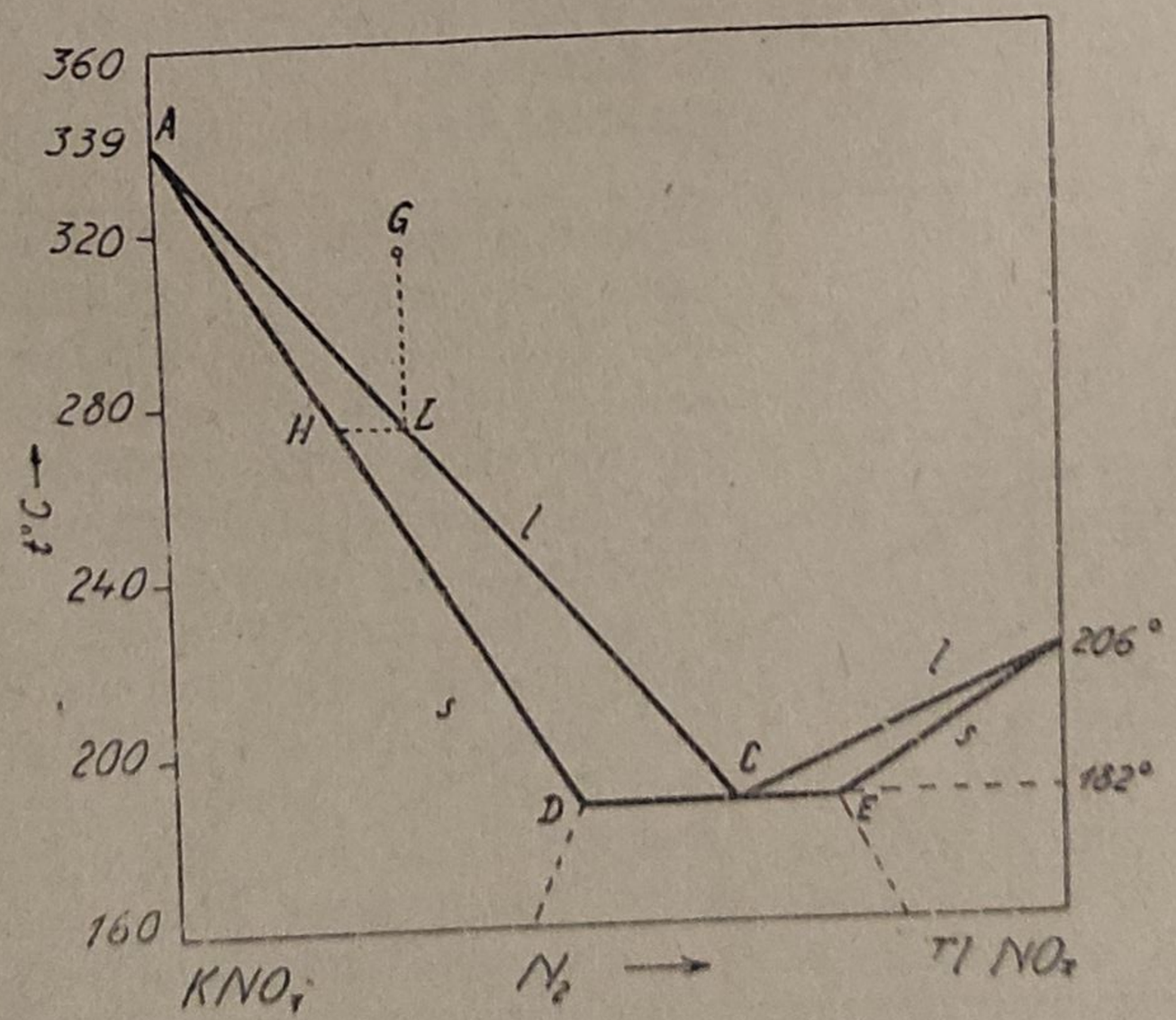


Fig. 47. — Curbele punctului de topire și a punctului de congelare pentru cazul cînd componenții se amestecă în mod limitat (tipul I).

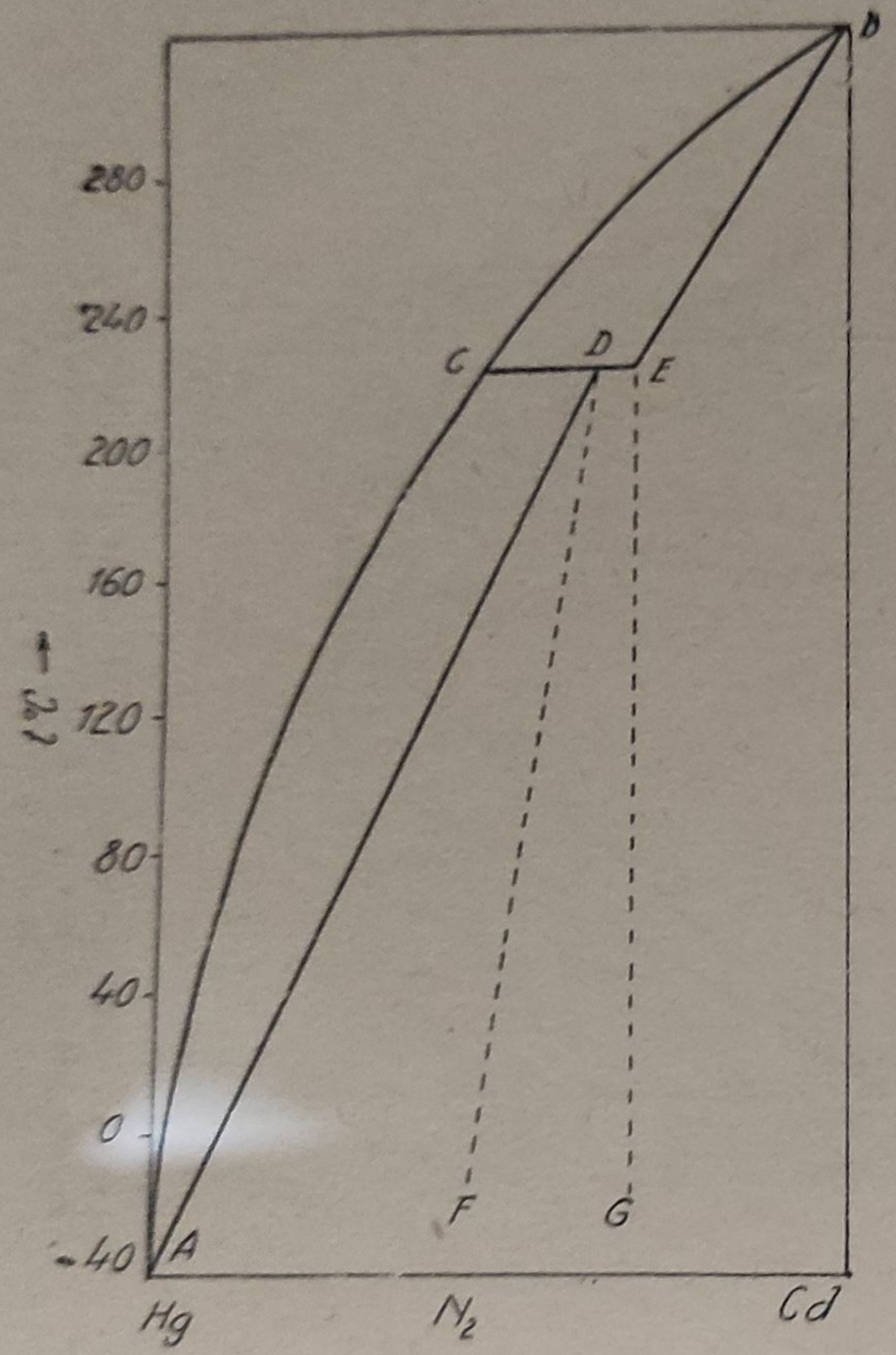


Fig. 48.—Curbele punctului de topire şi a punctului de congelare pentru cazul cînd componenţii în faza solidă se amestecă în mod limitat (tipul II).

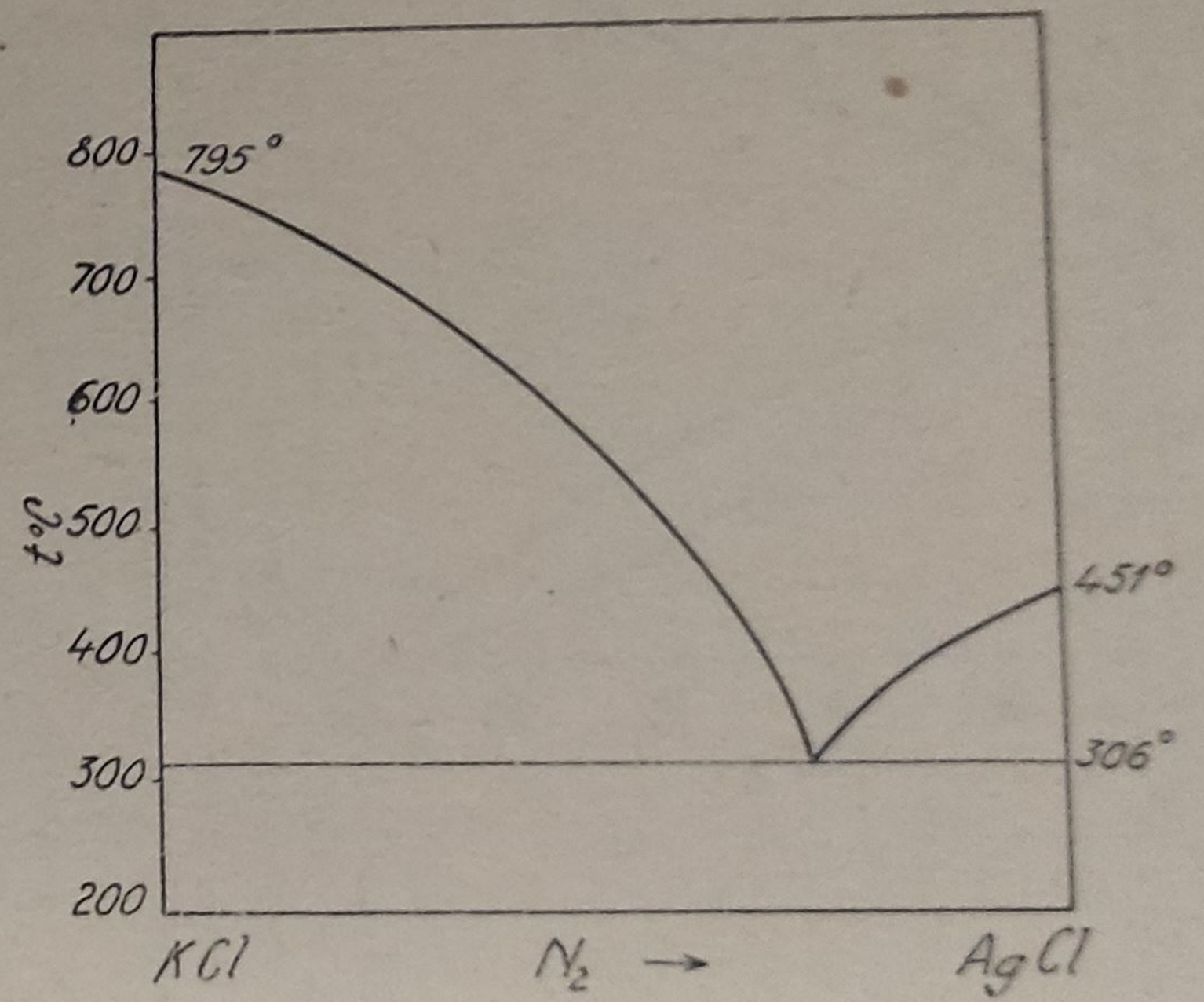


Fig. 49. — Curba punctului de congelare pentru sistemul KCl—AgCl.

punctul *E*. Temperatura sistemului nu variază atît timp cît în sistem sînt prezente trei faze, adică pînă cînd este prezentă faza lichidă.

2) Avem cazuri cînd în punctul eutectic compoziția fazei lichide, care este în echilibru cu fazele solide, nu este cuprinsă între compoziția fazelor solide (de ex. Hg—Cd). Diagrama de fază pentru acest caz este dată în figura 48.

Dacă compoziția unui amestec de Hg și Cd (compoziția este luată pentru intregul sistem) este dată de un punct situat între liniile *DF* și *EG*, atunci sistemul va consta, la orice temperatură sub 182°C, dintr-o pereche de soluții solide. Încălzind un astfel de sistem pînă la 182°C, apare faza lichidă cu compoziția dată de punctul *C*. Dacă mediul înconjurător cedează mișcare termică sistemului, lichefierea continuă la temperatura constantă de 182°C, pînă ce soluția solidă *D* dispare complet. Încălzind mai departe sistemul, punctul de topire se ridică și compoziția fazelor solide și lichide se schimbă în acest proces de-a lungul curbelor *EB* și *CB*.

III. *Componenții în faza solidă practic nu se amestecă.* Se pot deosebi trei cazuri:

1) Din lichid, în punctul de congelare, se separă substanțe solide pure (de ex.: sistemul KCl—AgCl). Diagrama de fază pentru acest caz este reprezentată în figura 49.

2) Componenții pot forma în faza solidă compuși chimici. Un exemplu pentru acest caz îl constituie sistemul Cl—J, clorura ferică și apa etc. În acest caz, dacă numărul compușilor solizi care se pot forma este k, diagrama de fază se descompune în $k + 1$ diagrame de tipul găsit pentru cazul 1). De exemplu în cazul sistemului iod-clor se pot forma doi compuși (JCl_3 și JCl) iar diagrama se descompune în trei diagrame, de tipul celei din figura 49 (fig. 50). Punctele care corespund compușilor chimici sînt puncte de maxim. Dacă numărul compușilor este k, avem $k + 1$ puncte eutectice.

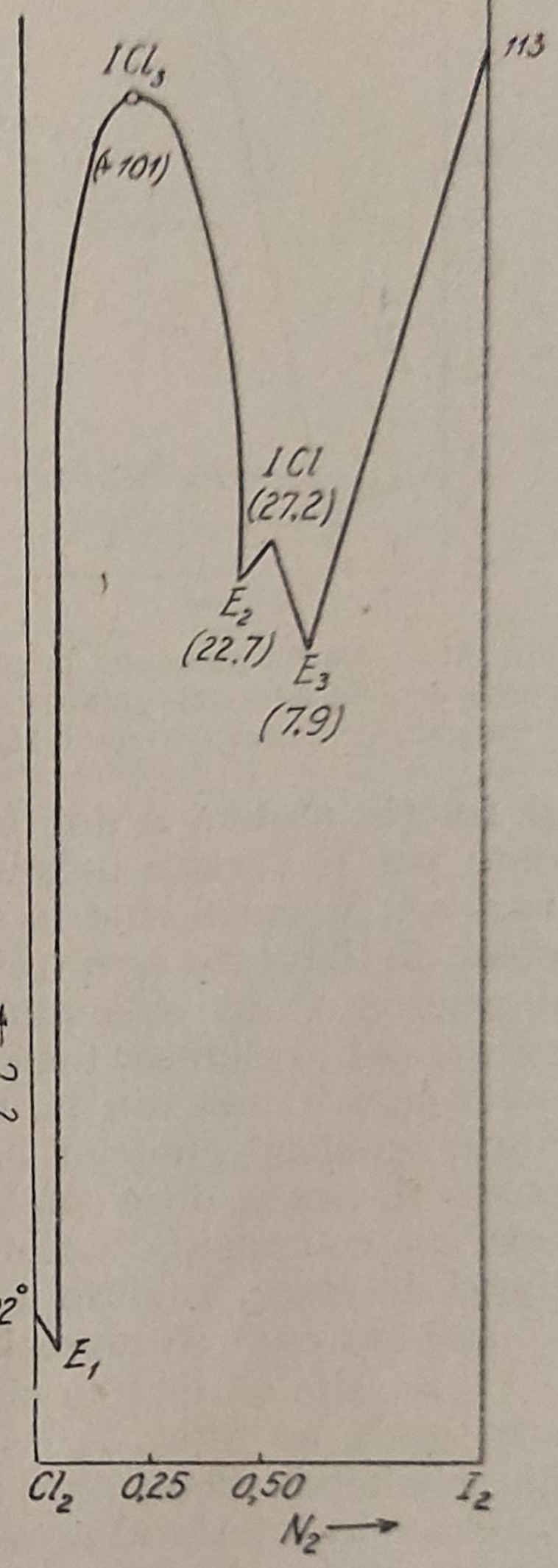


Fig. 50. — Curba punctului de congelare pentru sistemul clor-iod.

3) Se pot forma puncte eutectice și în cazul cînd curba punctului de congelare intretaie o curbă de solubilitate corespunzătoare echilibrului solid-soluție saturată. Un exemplu pentru acest caz este sistemul H_2O—KCl. Din diagrama de fază din figura 51 se pot citi următoarele. Dacă se micșorează temperatura sistemului, pornind din punctul *A*, se atinge

curba punctului de congelare. La atingerea acestei stări apar în sistem cristale de gheaţă. Continuînd răcirea, amestecul devine din ce în ce mai bogat în KCl şi temperatura de congelare a amestecului scade. La o compoziţie corespunzătoare punctului B, soluţia devine saturată în raport cu KCl. Dacă sistemul cedează energie prin efect termic mediului înconjurător, din lichid vor continua să se separe cristale de gheaţă şi de KCl, şi temperatura sistemului rămîne constantă atît timp cît în sistem există faza lichidă.

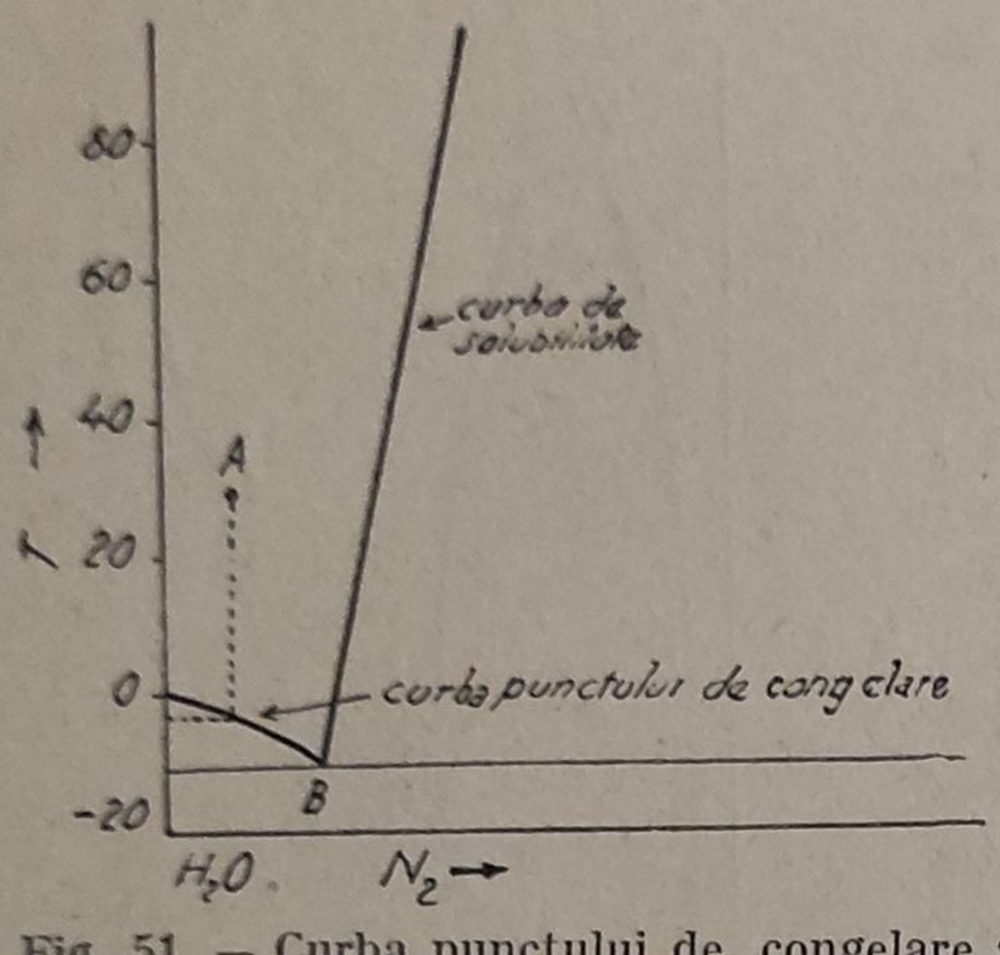


Fig. 51. — Curba punctului de congelare şi curba de echilibru solid-soluţie saturată au un punct comun (sistemul H_2O-KCl).

§ 6.21. OBSERVAŢII ÎN LEGĂTURĂ CU SISTEMELE CU TREI COMPONENŢI

În cazul unui sistem cu trei componenţi suma gradelor de libertate şi a fazelor este cinci. Dacă în sistem există o fază stabilă, starea sistemului poate fi caracterizată prin patru date: presiunea, temperatura şi fracţia molară a doi componenţi. Deci pentru o singură fază aceste date pot fi variate independent una de alta fără ca numărul fazelor să varieze. În cazul cînd în sistem sînt în echilibru două faze, numărul gradelor de libertate este trei. Deci în acest caz pot fi alese ca variabile independente, de exemplu presiunea şi fracţia molară pentru doi componenţi, sau presiunea, temperatura şi fracţia molară a unui singur component pentru una din faze. În cazul cînd în sistem sînt trei faze în echilibru, numărul gradelor de libertate este doi. Ca variabilă independentă poate fi aleasă, de exemplu, presiunea şi temperatura. Prin urmare, în acest caz compoziţia fazelor în echilibru este determinată de aceşti parametri de stare. Înainte de a da cîteva exemple pentru cazurile amintite, să arătăm cum se reprezintă în mod grafic compoziţia amestecului.

Se ştie că într-un sistem cu trei componenţi suma fracţiilor molare este egală cu unu, $N_1 + N_2 + N_3 = 1$. Să folosim următoarea teoremă din geometria elementară: dacă se ia un triunghi echilateral şi un punct oarecare în interiorul acestuia, şi apoi se duc segmente paralele cu laturile din acest punct, suma lungimii segmentelor este egală cu lungimea unei laturi. Dacă lungimea laturilor este egală cu unitatea, suma lungimii segmentelor este egală cu unitatea. Prin urmare, mărimile segmentelor pot reprezenta fracţii molare. În diagrama din figura 52 este reprezentat punctul corespunzător compoziţiei $N_1 = 0{,}4$, $N_2 = 0{,}2$, $N_3 = 0{,}4$.

În cazul cînd presiunea şi temperatura se ţin la valori constante, curbele de echilibru pot fi date într-o diagramă triunghiulară plană. De exemplu pentru presiunea de 1 atm şi temperatura de 30°C, curba de solubilitate pentru sistemul apă-fenol-acetonă este dată în diagrama 53. Fenolul şi apa se amestecă în mod limitat, pe cînd apa-acetona, respectiv

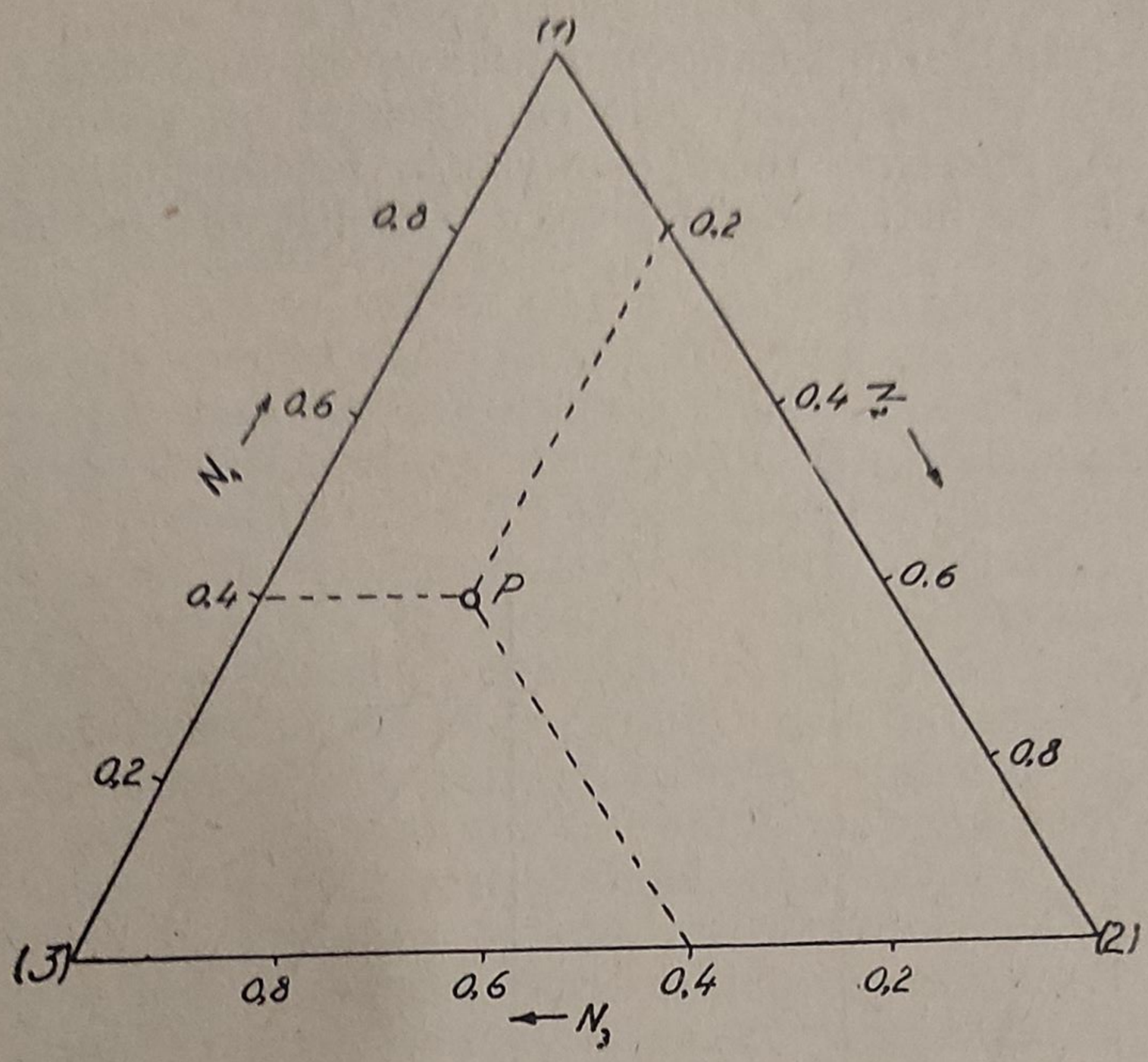


Fig. 52. — Reprezentarea compoziției pentru un amestec cu trei componenți.

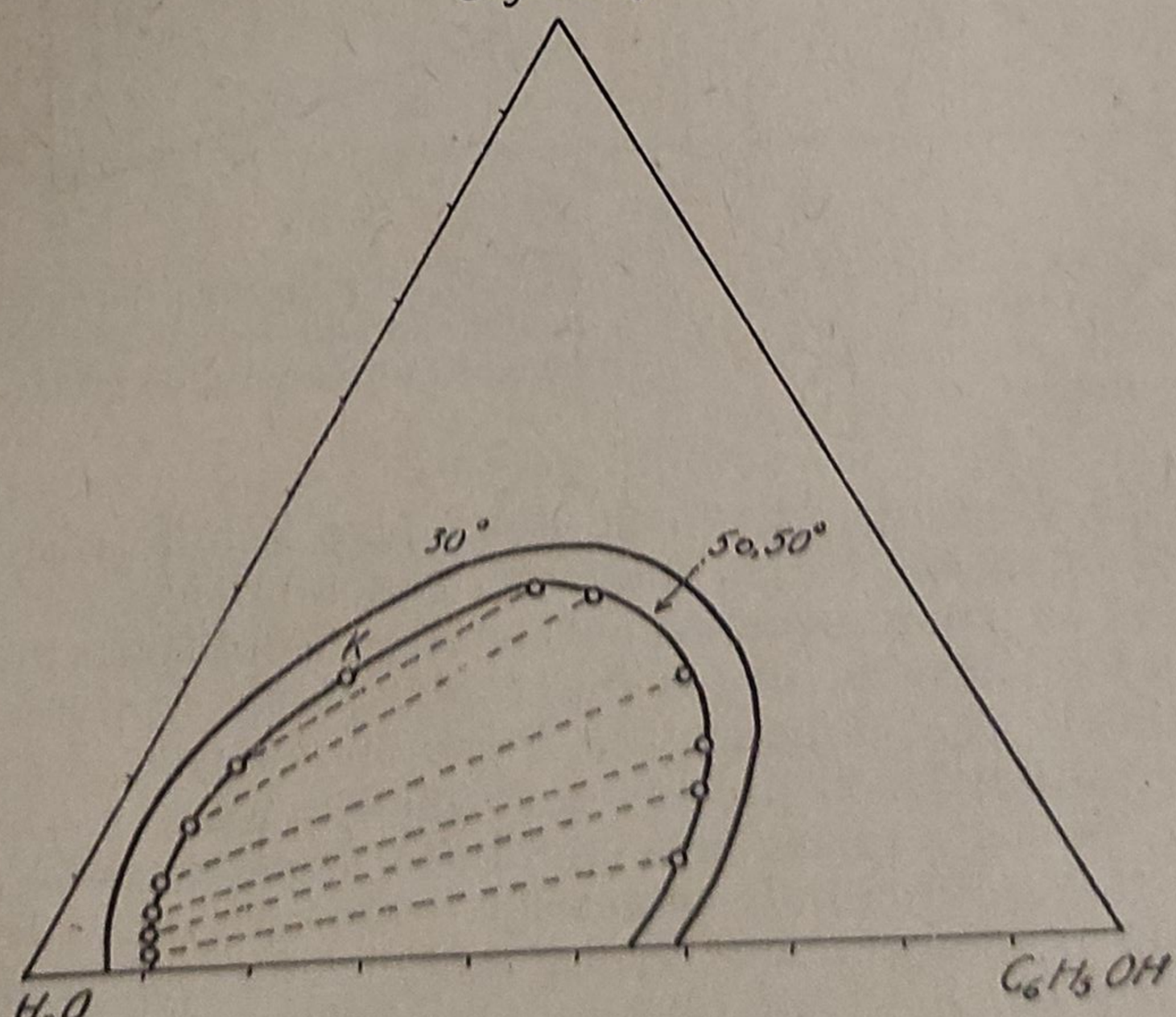


Fig. 53.— Curbe de solubilitate pentru sistemul apă-fenol-acetonă.

fenolul-acetona, se amestecă în orice proporţii la 1 atm şi 30°C. În diagramă se arată prin linii întrerupte punctele corespunzătoare fazelor lichide în echilibru. Din diagramă se vede că, dacă la un sistem apă-fenol se adaugă acetonă, diferenţa între compoziţia fazelor lichide în echilibru devine din ce în ce mai mică şi pentru o cantitate bine determinată a

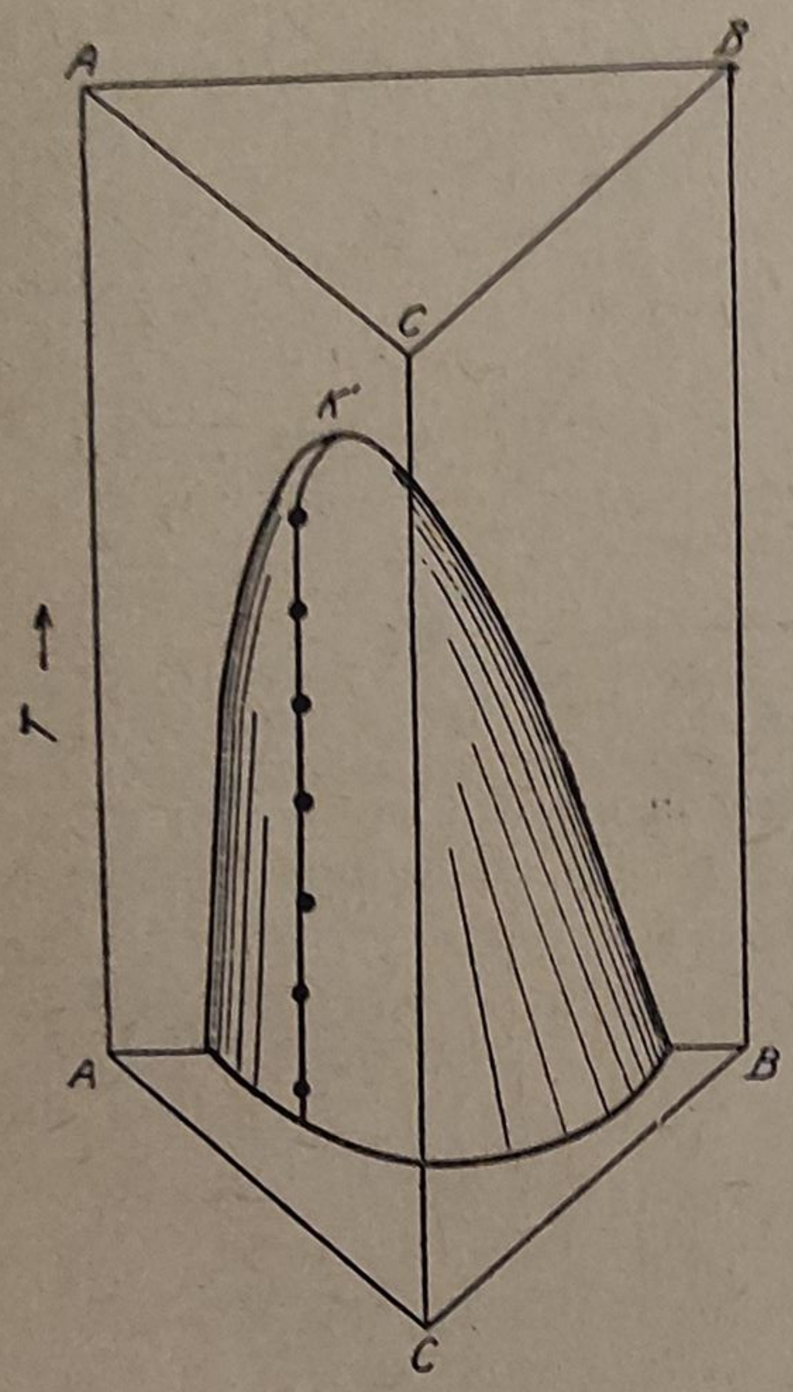


Fig. 54. — Suprafaţa de solubilitate pentru un sistem cu trei componenţi. Componenţii *A* şi *B* se amestecă în mod limitat.

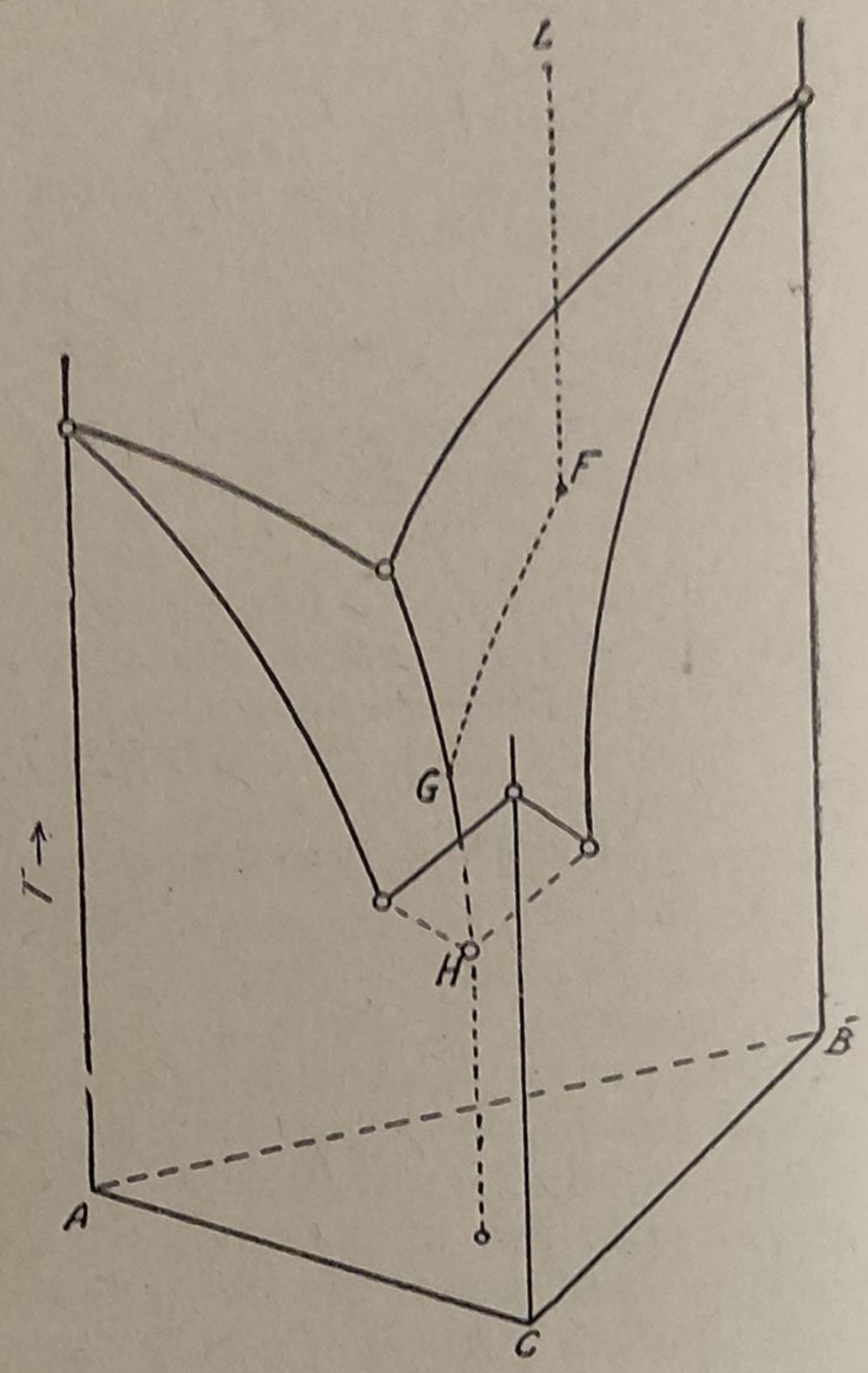


Fig. 55. — Suprafaţa punctului de congelare pentru un amestec cu trei componenţi. Componenţii în stare solidă practic nu se amestecă.

acetonei introduse, diferenţa între cele două faze lichide dispare. Punctul în care acest fenomen are loc se numeşte punct critic.

În diagramă se pot reprezenta curbele de solubilitate pentru diferite temperaturi. În felul acesta, într-o diagramă plană se poate reprezenta variaţia solubilităţii cu temperatura. Dacă se variază temperatura se poate proceda şi altfel. Dacă presiunea se menţine constantă într-o diagramă în spaţiu, se poate reprezenta suprafaţa de solubilitate. Pe această suprafaţă poate fi trasată şi linia punctelor critice (fig. 54). Din diagramă se vede că există o temperatură critică de solubilitate maximă.

Se vede deci că, în cazul reprezentării tridimensionale, se pot da suprafeţe de echilibru. Să dăm diagrama spaţială a punctului de congelare pentru un sistem cu trei componenţi, în cazul cînd componenţii în faza

solidă practic nu se amestecă. Suprafața punctelor de congelare se compune din trei părți (fig. 55). De-a lungul unei suprafețe, lichidul este în echilibru cu unul din componenți în stare solidă. De-a lungul curbei de intersecție a două suprafețe amestecul lichid este în echilibru cu cristalele a două substanțe pure. Punctul de intersecție a celor trei suprafețe corespunde unei stări în care în sistem sînt în echilibru patru faze : amestecul lichid și componenții puri în starea solidă. Din diagramă se pot citi variațiile ce au loc în sistem dacă pornim dintr-o stare reprezentată prin punctul L și se micșorează temperatura sistemului. Atingînd punctul F, încep să se separe cristalele substanței B. Amestecul prin urmare va fi din ce în ce mai bogat în componentele A și C. Starea sistemului variază de-a lungul curbei punctate FG. În punctul G, pe lîngă cristalele substanței B, încep să se separe și cristalele substanței A. Prin urmare amestecul lichid la răcire ulterioară devine din ce în ce mai bogat în componentul C. Cînd se atinge starea reprezentată prin punctul H, stare în care punctul de congelare are valoarea cea mai mică posibilă, pe lîngă cristalele substanțelor B și A încep să se separe și cristalele substanței C. În cazul că sistemul pierde energie prin efect termic, temperatura lui nu va varia atît timp cît în sistem este prezentă faza lichidă. În starea H sistemul este univariant. Se poate varia numai un singur parametru de stare în mod independent, de exemplu presiunea.

Să dăm cîteva date numerice pentru sistemul Bi-Pb-Sn.

Punctele eutectice ale sistemului Bi-Pb-Sn

Componenți puri	Punctele de topire în C°	Eutectice binare		Eutectice ternare	
		compoziția	punctul de topire în C°	compoziția	punctul de topire în C°
Bi	268	55% Bi, 45% Pb	127	55% Bi	
Pb	325	58% Bi, 42% Sn	133	32% Pb	96
Sn	232	37% Pb, 63% Sn	182	16% Sn	

BIBLIOGRAFIE

1. J. W. Gibbs, Transaction of the Academy III, 108—248, Oct. 1875—May 1876 și 343—524 May 1877—July 1878.
2. D. I. Konovalov, Wiedem. Annalen, **14**, 48 (1881).
3. Van't Hoff, Zs. f. phys. Chem., **1**, 481 (1887).
4. C. H. Wind, Zs. f. phys. Chem, **31**, 390 (1899).
5. Mlodzieievschi, Zs. f. phys. Chem., **11**, 289 (1893); **30**, 385 (1899).
6. E. W. B. Roseboom, *Die heterogenen Gleichgewichte von Standpunkte der Phasenlehre*. Braunschweig, 1901.
7. E. W. Washburn, J. Am. Chem. Soc., **32**, 653 (1910).
8. M. Lecat, *Azeotropisme*, Brussels, 1918.
9. J. W. Gibbs, *Equilibre des substances heterogènes*. Paris, 1919.
10. P. Boedke, Phys. Zs., **21**, 551 (1920).
11. H. Le Chatelier, C. R. Acad. Sci., Paris, **171**, 1033 (1920).
12. M. B. Wagner, Zs. f. phys. Chem, **96**, 287 (1920); **97**, 229, 330, 337 și 343 (1921); **98**, 81 și 151 (1921).

13. A. COLSON, C. R. Acad. Sci., Paris, **176**, 1552 (1923).
14. E. SCHREINER, Zs. f. phys. Chem., **111**, 415 (1924).
15. E. LORENZ, HERZ, Zs. f. anorg. Chemie, **135**, 380 (1924).
16. W. K. LEWIS-MURPHREE, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 1 (1924).
17. Ph. KOHNSTAMM, *Thermodynamik der Gemische. Handbuch der Physik.* Vol. XI, Berlin, 1926, p. 223.
18. C. DRUCKER, *Thermodynamik der Lösungen. Handbuch der Physik.* Vol. XI. Berlin, 1926, p. 405.
19. N. A. YAJNIK, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc., **3**, 63 (1926).
20. F. MICHAUD, C. R. Acad. Sci., Paris, **184**, 1643 (1927).
21. R. WEGSCHEIDER, Zs. f. phys. Chem., **159**, 161 (1927).
22. N. I. STEPANOV, Ann. Inst. Analyse Phys. Chim. Leningrad, **4**, 325 (1928).
23. V. POLARA, Lincei Rend., (6), **8**, 500 (1928).
24. J. H. HILDEBRAND, Journ. Am. Chem. Soc., **51**, 66 (1929).
25. WILDER, Journ. phys. Chem., **33**, 361 (1929).
26. K. JELLINEK, Zs. f. phys. Chem., **33**, 361 (1929).
27. E. A. GUGGENHEIM, Journ. phys. chem., **34**, 1751 (1930).
28. V. FISCHER, Zs. f. Phys., **66**, 269 (1930).
29. L. PIATTI, Zs. f. phys. Chem. (A), **152**, 36 (1931).
30. H. S. HARNED, Journ. Franklin Inst., **225**, 623 (1938).
31. S. T. BOWDEN, Nature, **141**, 331 (1938).
32. A. FINDLAY, A. N. CAMPBELL, *The Phase Role and its Applications*. New York, 1938.
33. A. EUCKEN, *Grundriss der Physikalischen Chemie*. Leipzig, 1942.
34. G. JOOS, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Leipzig, 1939.
35. E. W. WASHBURN, *An introduction to the Principles of Physical Chemistry*. New York, 1947.
36. E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*. Amsterdam, 1949.
37. В. К. СЕМАНЧЕНКО, *Физическая теория растворов*, Гостехиздат, Москва, 1941.
38. E. CHIRNOAGĂ, *Curs de chimie fizică*. Vol. II, Bucureşti, 1941.
39. А. М. ТРЕГУБОВ, *Теория перегонки и ректификации*. Баку, 1946.
40. Ж. В. ГИББС, *Термодинамические работы*. Москва-Ленинград, 1950, стр. 95—444.
41. F. D. ROSSINI, *Chemical Thermodinamics*. New York-London, 1950.
42. Л. ЛАНДАУ, Е. ЛИФШИЦ, *Статистическая физика*. Москва-Ленинград, 1951.
43. И. П. КРИЧЕВСКИЙ, *Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях*. Москва, 1952.
44. I. CĂDARIU, *Curs de chimie fizică*. Partea I, ed. a II-a, Cluj, 1952.
45. М. Х. КАРАПЕТИАНЦ, *Химическая термодинамика*. Москва-Ленинград, 1953.
46. С. Д. ГРОМАКОВ, Л. М. ГРОМАКОВА, ЖФХ, **XXVII**, *10*, 1545 (1953).
47. А. В. СТОРОНКИН, М. П. СУХАРЕВ, ЖФХ, **XXVII**, *11*, 1650 (1953).
48. Д. Н. ЛИТВИНОВ, ЖФХ **XXVII**, *1*, 41 (1953).
49. И. М. ШАХРАПОНОВ, ЖФХ, **XXVII**, *1*, 87 (1953).
50. В. У. УДОВЕНКО, Л. Г. ПАТКУЛИНА, ЖФХ, **XXVIII**, *7*, 1064 (1953).
51. А. В. НИКОНСКАЯ, И. С. ГЕРАСИМОВ, ЖФХ, **XXVIII**, *4*, 713 (1954).
52. В. К. КОГАН, В. М. ФРИДМАН, ЖФХ, **XXVIII**, *11*, 1889 (1954).
53. А. В. СТОРОНКИН, ЖФХ, **XXVIII**, *11*, 2021 (1954).
54. T. ERDEY-GRUZ, G. SCHAY, *Elméleti Fizikai kémia*. Vol. II, Budapest, 1954, cap. VI.

CAPITOLUL VII

SISTEME ETEROGENE CU REACȚIE CHIMICĂ

§ 7.1. REACȚII CHIMICE PENTRU CARE UNELE SUBSTANȚE INIȚIALE ȘI FINALE SÎNT PREZENTE ÎN SISTEM ÎN STARE PURĂ ȘI ÎN FAZĂ SOLIDĂ

A. Reacții chimice în sistemul care conține o fază gazoasă și faze solide. În acest caz poate fi aplicată expresia (6.2) a afinității. În expresia afinității, după cum am procedat în paragraful 4.1, introducem expresiile

$$\mu_i = G_i^o(1,\ T) + RT \ln f_i.$$

μ_i reprezintă potențialul chimic pentru componentul i. În cazul cînd substanța i este prezentă în sistem și în stare solidă, există un echilibru în sistem referitor la acest component, deci în loc de μ_i^o poate fi scris $G_i^s(1, T) + RT \ln f_i^s$, unde G_i^s este potențialul termodinamic al substanței i în starea solidă, pură, la presiunea de 1 atm și temperatura T. Pentru presiunea de 1 atm, la orice temperatură, fugacitatea substanței solide este egală cu unitatea. Din acest motiv, în expresia constantei de echilibru pentru presiunea exterioară de 1 atm nu figurează date referitoare la componenții care sînt prezenți și în stare solidă.

Dacă presiunea exterioară nu este egală cu 1 atm, în expresia constantei de echilibru figurează și date referitoare la fugacitatea componenților care sînt prezenți și în stare solidă. Pentru a da fugacitatea unui component pentru o presiune p, diferită de unitate, se folosește ecuația (3.28).

Ecuațiile (4.6) și (4.7) ale lui van't Hoff rămîn valabile și pentru acest caz. Exemple:

a) În cazul reacției

$$C\,(s) + H_2O(g) \rightleftarrows H_2 + CO$$

constanta de echilibru exprimată prin fugacități — pentru presiunea de 1 atm — este dată de

$$K_f = \frac{f_{H_2} f_{CO}}{f_{H_2O}}.$$

b) Dacă în cazul reacţiilor eterogene în faza gazoasă este prezent numai un singur component, presiunea substanţei gazoase se numeşte presiune de disociere.

În cazul reacţiei

$$Ca\,CO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2,$$

singurul component care este prezent în stare gazoasă este bioxidul de carbon. În acest caz, constanta de echilibru este egală cu fugacitatea componentului în stare gazoasă,

$$K_f = f_{CO_2}.$$

Dependenţa fugacităţii de echilibru de temperatură poate fi dată cu ajutorul ecuaţiei lui van't Hoff

$$\frac{d \ln f_{CO_2}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

c) Sînt cazuri cînd produşii de disociere sînt substanţe în stare gazoasă:

$$NH_4Cl\,(s) \rightleftarrows NH_3(g) + HCl\,(g).$$

Constanta de echilibru în acest caz este dată de expresia

$$K_f = f_{NH_3} f_{NCl}. \tag{7.1}$$

d) Unele substanţe pot forma mai mulţi hidraţi cristalini. Astfel Na_2HPO_4 formează hidraţi cristalini prin reacţiile

$$Na_2HPO_4 + 2\,H_2O(g) \rightleftarrows Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O,$$

$$Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O + 5H_2O\,(g) \rightleftarrows Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O,$$

$$Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O + 5\,H_2O(g) \rightleftarrows Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O.$$

Pentru aceste reacţii constanta de echilibru este

$$K_f = f^r_{H_2O},$$

unde r este coeficientul lui H_2O în ecuaţia de reacţie. Deoarece presiunea vaporilor de apă este mică, în loc de fugacitate putem să folosim presiunea, deci constanta de echilibru în bună aproximaţie este egală cu $p^r_{H_2O}$. Pentru o temperatură de 25°C, presiunile de echilibru referitoare la reacţiile de mai sus sînt 9,8 mm Hg, 14,51 mm Hg, 19,13 mm Hg.

Dacă anhidrida se pune într-un mediu în care presiunea parţială a apei este mai mică decît 9,8 mm Hg, nu au loc reacţii chimice. Dacă presiunea este egală cu 9,8 mm Hg, în sistem are loc o reacţie. La o micşorare de volum la temperatură şi presiune constantă, are loc transformarea anhidridei în dihidrat. Această transformare este completă, deci treptat întreaga cantitate de anhidridă se transformă în dihidrat. Dacă dihidratul format se pune într-un mediu în care presiunea vaporilor de apă este mai mică decît 9,8 mm, dihidratul pierde apă cristalină şi se transformă în anhidridă. Dihidratul este stabil dacă este în contact cu un mediu în

care presiunea vaporilor de apă este între 9,8 și 14,51 mm Hg. Dacă presiunea vaporilor de apă atinge valoarea de 14,51 mm Hg, în sistem se petrece din nou o reacție: dihidratul la presiune și temperatură constantă se transformă în heptahidrat. Această transformare este completă, și se duce pînă cînd, prin absorbție de apă în faza solidă, întreaga cantitate

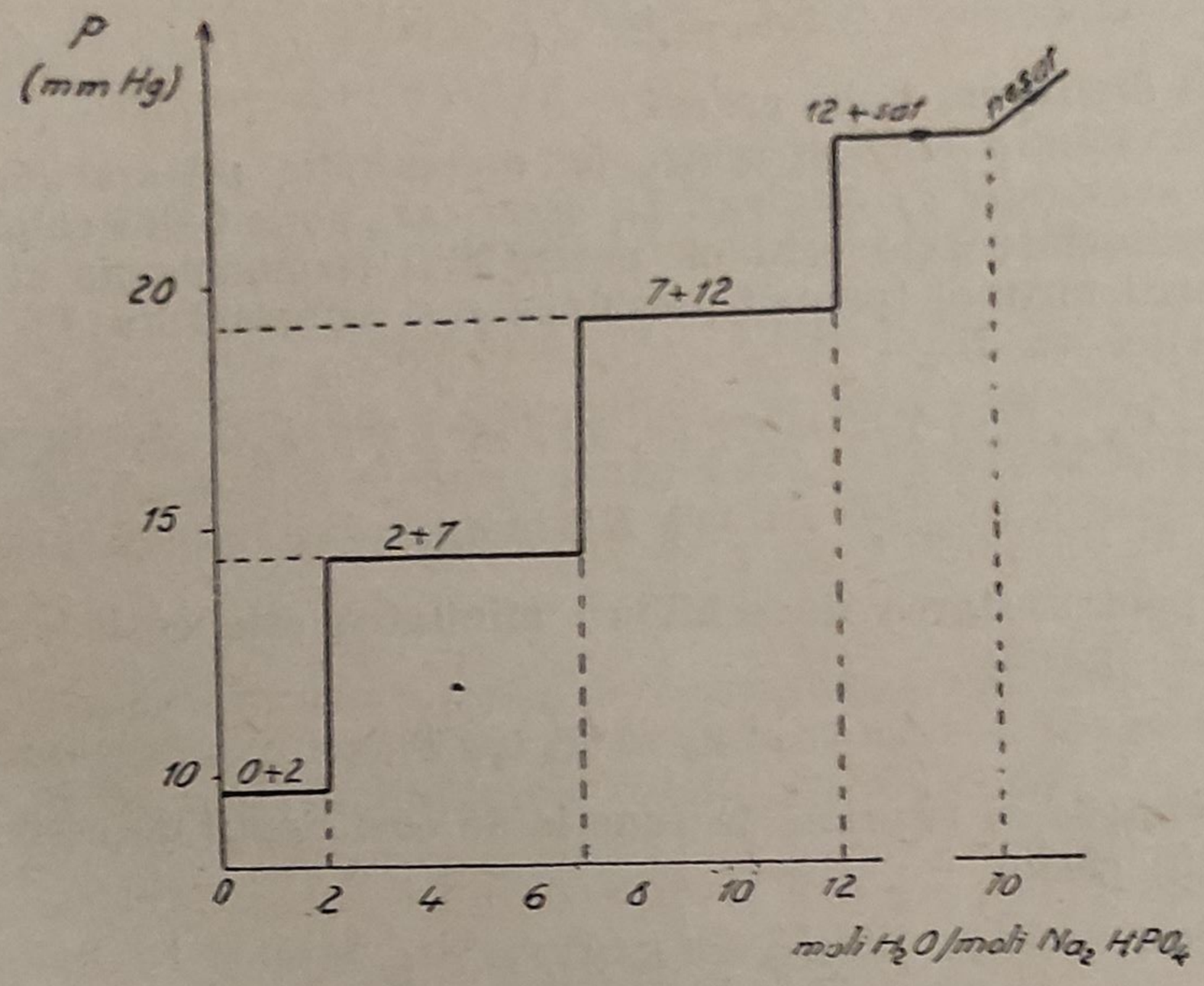


Fig. 56. — Diagrama de tensiune de vapori a sistemului $Na_2HPO_4-H_2O$ pentru temperatura 25°C.

a dihidratului se transformă în heptahidrat. Dacă heptahidratul se pune într-un mediu în care presiunea vaporilor de apă este mai mică decît 14,51 mm Hg, el se transformă în dihidrat, respectiv anhidridă (dacă presiunea vaporilor de apă este sub 9,8 mm Hg). Heptahidratul este stabil într-un mediu în care presiunea vaporilor de apă este mai mare decît 14,51 mm Hg și este mai mică decît 19,13 mm Hg. La 19,13 mm Hg are loc transformarea heptahidratului în dodecahidrat. După ce întreaga cantitate a heptahidratului se transformă în dodecahidrat, la mărirea presiunii de vapori a apei nu are loc nicio transformare pînă cînd nu atingem presiunea de 22,6 mm Hg care este tensiunea de vapori a soluției saturate a dodecahidratului. Dacă continuăm să adăugăm apă sistemului, presiunea nu variază, dar se mărește cantitatea de soluție saturată pe seama dizolvării corpului solid. Dacă se dizolvă întreaga cantitate a dodecahidratului, se mărește din nou presiunea de vapori din sistem, datorită faptului, că la diluarea soluției presiunea de vapori a soluției se mărește. La adăugare de apă sau la condensare de apă presiunea de echilibru tinde din ce în ce mai mult spre valoarea 23,76 mm Hg, care corespunde presiunii de vapori a apei pure la 25°C. Diagrama tensiunii de vapori a sistemului este dată în figura 56.

B. Reacţii care au loc în sisteme care conţin o fază lichidă şi una solidă. Cel mai bun exemplu pentru acest caz îl constituie dizolvarea unui corp solid într-un lichid. De multe ori dizolvarea unei substanţe solide într-un lichid este însoţită de o reacţie chimică. Să presupunem că la dizolvare are loc reacţia

$$K_m A_n \rightleftarrows mK^{z_k+} + nA^{z_a-}.$$

Trebuie să distingem două cazuri:

1) *În soluţie sînt prezente, în concentraţie măsurabilă, moleculele neutre ale substanţei de dizolvat.* În acest caz, potenţialul chimic al moleculelor nedisociate este egal cu potenţialul termodinamic al substanţei solide pentru un mol (pentru presiunea p şi temperatura T). Deci afinitatea reacţiei va fi

$$A = C_{K_m A_n}(p, T) - m\,C^0_+(p, T) - m\,RT \ln a_K - nC^0_-(p, T) - n\,RT \ln a_A. \tag{7.2}$$

Deoarece pentru starea de echilibru afinitatea este egală cu zero, din relaţia (7.2) găsim

$$a_K^m a_A^n = K_a(p, T). \tag{7.3}$$

Dacă activităţile se exprimă în funcţie de coeficienţii de activitate şi de concentraţii, găsim

$$c_K^m c_A^n = \frac{K_a(p, T)}{\gamma_K^m \gamma_A^n} = K_c.$$

K_c se numeşte produs de solubilitate. Produsul de solubilitate depinde nu numai de presiune şi de temperatură ci şi de concentraţia ionilor din soluţie.

2) *În soluţie nu sînt prezente moleculele substanţei de dizolvat.* Un exemplu pentru acest caz îl constituie, de exemplu, dizolvarea sării AgCl în apă. În acest caz, afinitatea reacţiei este dată tot de ecuaţia (7.2), prin urmare relaţia (7.3) este valabilă şi în acest caz.

§ 7.2. PROBLEMA ECHILIBRULUI SISTEMELOR BIFAZICE CU DOI COMPONENŢI. ÎN CAZUL CÎND ÎN SISTEM AU LOC REACŢII CHIMICE

Dacă în sistem are loc o reacţie chimică, în cazul echilibrului, avem relaţii atît referitoare la echilibrul între faze, cît şi referitoare la echilibrul chimic. La stabilirea ecuaţiilor corespunzătoare echilibrului între faze, ecuaţiile trebuie date pentru toate particulele care intră în compoziţia sistemului. De exemplu dacă are loc disociaţia substanţei în ambele faze în echilibru, condiţiile de echilibru trebuie scrise atît pentru moleculele neutre, cît şi pentru ionii pozitivi, respectiv negativi, formaţi.

Să examinăm cîteva cazuri particulare:

A. Solubilitatea unui gaz în lichid în cazul cînd are loc o reacție chimică. În unele cazuri legea lui Henry nu poate fi aplicată, adică concentrația substanței dizolvate nu este proporțională cu presiunea gazului ce se află deasupra soluției. Aceasta se datorește faptului că la dizolvarea gazului are loc o reacție chimică.

S-a constatat, de exemplu că amoniacul (NH_3) se dizolvă mult mai bine în apă decît H_2, N_2 etc. S-a arătat că dizolvarea amoniacului este însoțită de următoarele procese:

$$\text{I.} \quad NH_3(g) \rightleftarrows NH_3 \text{ (dizolvat)}$$

$$\text{II.} \quad NH_3 \text{ (dizolvat)} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH,$$

$$\text{III.} \quad NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Fie p presiunea parțială a amoniacului în faza gazoasă. Să notăm cu c_1, c_2, c_3 concentrațiile molare pentru NH_3, NH_4OH și NH_4^+ în soluție. Presupunînd că soluția este diluată, pentru NH_3 se poate scrie ecuația

$$p = K c_1 .$$

Vrem să facem legătura între p și concentrația analitică a amoniacului în soluție (cantitatea exprimată în numere de moli — de amoniac dizolvat în 1 000 gr de apă). Concentrația totală este dată de

$$c = c_1 + c_2 + c_3 .$$

Presupunînd că soluția are comportare ideală și că concentrația apei practic nu variază în decursul reacției, putem scrie:

$$\frac{c_2}{c_1} = K_{II}, \quad \frac{c_3^2}{c_2} = K_{III},$$

de unde

$$c_2 = K_{II} c_1, \quad c_3 = (K_{III} c_2)^{\frac{1}{2}} = (K_{II} K_{III})^{\frac{1}{2}} c_1^{\frac{1}{2}} .$$

Folosind aceste rezultate, avem

$$c = c_1 (1 + K_{II}) + (K_{II} K_{III})^{\frac{1}{2}} c_1^{\frac{1}{2}} .$$

Se vede că c_1 și c nu sînt proporționali, prin urmare legea lui Henry nu este valabilă: concentrația amoniacului dizolvat nu este proporțională cu presiunea.

B. **Distribuția unei substanțe introduse într-un sistem format din două faze lichide pure.** Dacă într-un sistem care conține două faze lichide nemiscibile se introduce o a treia substanță, au loc de multe ori, într-una sau în ambele faze, reacții chimice. În acest caz, legea de distribuție Nernst-Șilov nu este valabilă în forma dată în paragraful 6.12. Este valabilă însă legea de distribuție pentru particule identice. Să studiem, spre exemplu, distribuția acidului benzoic în sistemul format apă (faza A) și benzen

(faza B). În apă acidul benzoic există mai ales sub formă de molecule simple, dar o mică parte a acidului disociază prin reacția

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + C_6H_5COO^-. \tag{7.4}$$

În faza de benzen acidul benzoic există mai ales sub formă de molecule asociate (duble) și sub formă de molecule simple. Dacă moleculele simple respectiv duble se notează cu S, respectiv S_2, putem afirma că în faza ce conține benzen se stabilește echilibrul referitor la reacția

$$2S \rightleftarrows S_2. \tag{7.5}$$

Fie c_A concentrația acidului benzoic (concentrația analitică) în faza apoasă iar c_B în faza de benzen (referitor la moleculele duble). Dacă notăm gradul de disociere referitor la reacție (7.4) cu α, iar gradul de disociere pentru moleculele duble cu β, avem următoarele concentrații referitoare la starea de echilibru:

în benzen		în faza apoasă		
S_2	$c_B(1-\beta)$,	S	$C_6H_5COO^-$	$c_A(1-\alpha)$
S	$2c_B\beta$,	S	H_3O^+	αc_A
		S		αc_A.

Dacă soluțiile sînt ideale și concentrația apei este practic constantă, avem ecuațiile

$$k_r = \frac{c_A(1-\alpha)}{2\,c_B\,\beta}, \qquad K_{\mathrm{I}} = \frac{\alpha^2 c_A^2}{1-\alpha}, \qquad K_{\mathrm{II}} = \frac{4\,c_B\,\beta^2}{1-\beta},$$

unde k_r este constanta de repartiție pentru moleculele simple, iar K_{I}, K_{II} sînt constantele de echilibru pentru reacțiile (7.4), (7.5).

Din aceste ecuații găsim

$$\frac{1}{K_{\mathrm{II}}\,k_r^2} = \frac{c_B(1-\beta)}{c_A^2(1-\alpha)^2} = K_r,$$

unde K_r este o constantă. Deoarece α și β sînt foarte mici, avem în bună aproximație,

$$\frac{c_B}{c_A^2} = K_r.$$

Valabilitatea acestei relații a fost verificată prin măsurători experimentale.

C. Dizolvarea unui gaz într-o substanță solidă. În paragraful 6.11 am amintit că dizolvarea unui gaz într-o substanță solidă este însoțită de o reacție chimică. Astfel la dizolvarea hidrogenului în platină are loc reacția

$$H_2 \rightleftarrows 2H.$$

Afinitatea reacției este dată de expresia

$$A = G_{H_2}(p,\ T) - 2\mu_H,$$

unde μ_H este potențialul chimic al hidrogenului atomic în platină

$$\mu_H = C\,(p,\ T) + RT \ln N_H,$$

în care N_H este fracția molară a hidrogenului în platină. Pe de altă parte, avem

$$G_{H_2} = G_{H_2}(1,\ T) + RT \ln p_{H_2}.$$

Avînd în vedere că pentru presiuni mici C nu depinde de presiune precum și faptul că în starea de echilibru afinitatea are valoarea zero, folosind expresiile de mai sus, găsim

$$N_H = K(T)\sqrt{p}.$$

§ 7.3. ELEMENTE GALVANICE

Elementele galvanice sînt sisteme care transformă mișcare chimică în mișcare electrică. Mișcarea (reacția) chimică care are loc în sistem este o reacție eterogenă.

Ecuația reacției chimice, care decurge în elementul galvanic, este de forma

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k \rightleftarrows \nu_{k+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_r A_r.$$

Printre produșii de reacție și substanțele inițiale există în general substanțe solide pure, componenții unui amestec solid, săruri greu solubile în stare solidă pură, ioni din soluție, substanțe gazoase etc.

A. Ecuația lui Gibbs-Helmholtz. Dacă printr-un conductor trece un curent cu intensitatea I și diferența de potențial la capetele conductorului este V „lucrul electric" este dat de expresia $IVt = QV$. Am notat prin Q sarcina electrică care trece printr-o secțiune oarecare a conductorului. În cazul elementelor galvanice, curentul electric ia naștere datorită diferenței de potențial dintre electrozi. Această diferență de potențial se numește *forță electromotoare* și o vom nota cu E_m. S-a constatat că sarcina electrică *de*, care trece printr-o secțiune a conductorului care unește cei doi electrozi, este dată de

$$de = \nu F\, dn,$$

unde $F = 96\,500$ Coulombi, ν este, în general un număr întreg și dn este măsura în care a decurs reacția. Deci „lucrul electric" a elementului galvanic, în cazul cînd au loc dn reacții este $\nu F E_m\, dn$.
Dacă E_m se ia întotdeauna cu semn pozitiv, pe baza principiilor I și II avem

$$dU = T\,dS - p\,dV - \nu F\, E_m\, dn.$$

Semnul negativ din faţa termenului al treilea din partea a doua a ecuaţiei se datoreşte faptului că „lucrul electric" furnizat de sistem se efectuează pe seama energiei interne, dacă V şi S sînt constanţi.

Din această ecuaţie găsim

$$dG = -S\,dT + V\,dp - \nu F E_m\,dn.$$

Să exprimăm pe G în funcţie de T, p şi n. În acest caz, avem

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = -\nu F E_m. \tag{7.6}$$

Din ecuaţia a treia (7.6) se vede că afinitatea reacţiei chimice, care decurge în sistem, este egală cu $\nu F E_m$, adică

$$A = \nu F E_m.$$

Pe baza ecuaţiei (2.57) avem

$$G = H(p, T, n) + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}.$$

Dacă se ia derivata parţială a ambelor părţi în raport cu n şi se ia în considerare relaţia a treia (7.6), precum şi relaţia

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{p,T} = -\overline{Q}_p,$$

găsim

$$A = \overline{Q}_p + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,n}. \tag{7.7}$$

Ecuaţia (7.7) se numeşte ecuaţia lui *Gibbs-Helmholtz*.

B. **Aplicaţiile ecuaţiei Gibbs-Helmholtz.** Din ecuaţia Gibbs-Helmholtz se pot trage unele concluzii calitative, precum şi cantitative.

Din ecuaţia (7.7) se vede că

$$\operatorname{sgn}(A - \overline{Q}_p) = \operatorname{sgn}\left(\frac{\partial E_m}{\partial T}\right)_{p,n}.$$

În cazul că la presiune şi compoziţie constantă $\partial E_m / \partial T$ este pozitiv, avem

$$A > Q_p.$$

Prin urmare, în acest caz afinitatea reacţiei este mai mare decît căldura diferenţială de reacţie. Dacă în decursul funcţionării elementul galvanic se izolează în mod adiabatic faţă de mediul înconjurător, elementul galvanic se răceşte. În cazul că elementul galvanic funcţionează în condiţii izotermice, elementul galvanic, pe lîngă energia corespunzătoare efectului termic al reacţiei, transformă în energie electrică şi energie primită prin efect termic de la mediul înconjurător.

Dacă la ridicarea temperaturii forța electromotoare descrește, $A < Q_p$. La funcționarea adiabatică a elementului galvanic sistemul se încălzește. În cazul funcționării izotermice, o parte a mișcării chimice se transformă în mișcare electrică, iar o altă parte se transformă în mișcare termică și această parte este cedată prin efect termic mediului înconjurător.

Pe baza ecuației Gibbs-Hemholtz se pot rezolva două probleme importante:

1) *Prin măsurători de forță electromotoare se poate determina efectul termic diferențial al reacției, care are loc în elementul galvanic.* Pentru acest scop, pe baza datelor experimentale, se dă funcția $E_m(T)$. Dacă se introduce această funcție în ecuația (7.7) găsim pe $\overline{Q}_p$ în funcție de temperatură:

$$\overline{Q}_p = \nu F \left[E_m - T \left(\frac{\partial E_m}{\partial T} \right)_{p,\, n} \right].$$

2) *Se poate determina funcția $E_m(T)$ pentru p și n constant, dacă se cunoaște funcția $\overline{Q}_p$ precum și valoarea lui E_m pentru o temperatură T_0.* Dacă p și n sînt constante, ecuația (7.7) este o ecuație diferențială liniară ordinară de ordinul întîi pentru funcția $A(T)$. Urmînd procedeul din paragraful 2.12 pentru integrala ecuației diferențiale găsim

$$A = T \left[\frac{A_0}{T_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\overline{Q}_p}{T^2}\, dT \right], \quad \text{sau} \quad E_m(T) = T \left[\frac{E_m(T_0)}{T_0} - \int_0^T \frac{\overline{Q}_p}{\nu F T^2}\, dT \right].$$

C. **Variația forței electromotoare cu presiunea.** Din ecuația a doua (7.6), prin derivare în raport cu n găsim

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\, \partial n} \right)_T = -\nu F \left(\frac{\partial E_m}{\partial p} \right)_{T,\, n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,\, T}.$$

Din această relație găsim

$$\left(\frac{\partial E_m}{\partial p} \right)_{T,\, n} = -\frac{\Delta V}{\nu F T}. \tag{7.8}$$

Dacă în sistemul în care are loc reacția sînt numai faze solide și lichide, variația de volum pentru o reacție este mică, prin urmare forța electromotoare nu variază practic cu presiunea. În cazul cînd în mișcarea chimică iau parte și substanțe care sînt în stare gazoasă, variația forței electromotoare cu presiunea este destul de mare, deci trebuie luată în considerare.

§ 7.4. DEPENDENȚA FORȚEI ELECTROMOTOARE DE ACTIVITATEA IONILOR, DE FUGACITATEA GAZELOR CARE IAU PARTE LA REACȚIE ȘI DE COMPOZIȚIA ELECTROZILOR

Afinitatea reacției chimice, care decurge în elementul galvanic, este dată de relația

$$A = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_{A_i} - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i \mu_{A_i}.$$

Să ne ocupăm de cazurile cînd în reacție iau parte substanțe solide pure, ioni din soluții, gaze, și amalgame (soluții în care solventul este mercurul și substanța dizolvată este un metal).

Pentru substanțele solide pure

$$\mu_i = G_i^0 (p, T),$$

unde G_i^0, este potențialul termodinamic al substanței pure pentru 1 mol, la presiunea p și la temperatura T. Se vede că *activitatea* pentru aceste substanțe este egală cu unitatea.

Pentru ioni avem

$$\mu_i = C_i (p, T) + RT \ln a_i,$$

unde a_i este activitatea ionului.

Pentru substanțe în stare gazoasă avem

$$\mu_i = G_i^0 (p, T) + RT \ln f_i.$$

În sfîrșit, pentru substanța dizolvată în amalgam avem

$$\mu_i = C_i (p, T) + RT \ln a_i.$$

Se vede că în fiecare caz μ_i poate fi dat în forma

$$\mu_i = C_i (p, T) + RT \ln x_i.$$

Dacă se introduc expresiile potențialelor chimice în expresia afinității, găsim

$$\nu FE_m = \bar{R} (p, T) - RT \ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} x_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} x_{A_i}^{\nu_i}}.$$

Expresia lui $\bar{R} (p, T)$ este

$$\bar{R}(p, T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i C_{A_i}(p, T) - \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i C_{A_i} (p, T).$$

În starea de echilibru forța electromotoare are valoarea zero. Dacă valorile referitoare la starea de echilibru se notează cu x_i^0, pentru starea de echilibru (deoarece în aceast caz $A = 0$) avem

$$\frac{\bar{R} (p, T)}{RT} = \ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} (x_{A_i}^0)^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} (x_{A_i}^0)^{\nu_i}} = \ln K_x (p, T),$$

unde K_x este constanta de echilibru a reacției. Pentru forța electromotoare avem deci

$$E_m = \frac{RT}{\nu F}\left[\ln K_x - \ln \frac{\prod_{i=k+1}^{r} x_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^{k} x_{A_i}^{\nu_i}}\right]. \tag{7.9}$$

§ 7.5. TIPURI DE ELEMENTE GALVANICE

Elementele galvanice pot fi împărțite în două mari grupe : elemente de concentrație și elemente galvanice chimice.

A. **Elemente galvanice de concentrație.** În cazul acestor elemente procesul brut (care se obține prin însumarea tuturor proceselor care au loc în elementul galvanic) este un proces de egalare a concentrațiilor pentru soluții cu concentrații diferite, sau de egalare a presiunilor a două gaze de aceeași natură, dar având presiune diferită. În cazul acestor elemente $K_x = 1$.

a. *Elemente de concentrație de electrod.* Exemplu :

$$\mathrm{ZnHg}\ (c_1)\ |\ \mathrm{ZnSO_4}(c)\ |\ \mathrm{ZnHg}\ (c_2)$$

Reacția brută care decurge în acest element galvanic este

$$\mathrm{Zn}\ (c_2) \rightarrow \mathrm{Zn}\ (c_1),\ \text{dacă}\ c_1 < c_2.$$

Forța electromotoare este dată de expresia

$$E_m = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Zn})_2}{(a_{Zn})_1}$$

unde $(a_{Zn})_2$ este activitatea zincului în amalgamul cu concentrația c_2 iar $(a_{Zn})_1$ este activitatea zincului în amalgamul cu concentrația c_1.

Un alt exemplu :

$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{H_2}(p_1)\ |\mathrm{HCl(soluție)}|\ \mathrm{H_2}(p_2),\ \mathrm{Pt}.$$

Să presupunem că $p_1 > p_2$. În acest caz, în sistem are loc reacția

$$\mathrm{H_2}(p_1) \rightarrow \mathrm{H_2}(p_2),$$

iar forța electromotoare este dată de expresia

$$E_m = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

b. *Elemente de concentrație de electrolit.* În acest caz natura substanței electrozilor este aceeași și în sistem există soluții de concentrații diferite.

1) *Celule simple* :

$$\mathrm{Ag}\ |\mathrm{AgNO_3}(c_1)\ ||\ \mathrm{AgNO_3}(c_2)\ |\mathrm{Ag}.$$

În acest sistem se găsesc doi electrozi de Ag și două soluții $AgNO_3$ de concentrații diferite. Procesul care are loc în sistem, dacă $c_1 > c_2$, este

$$Ag^+(c_1) \rightarrow Ag^+ (c_2).$$

Forța electromotoare a elementului galvanic este dată de expresia

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Ag^+})_1}{(a_{Ag^+})_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{Ag^+})_1 \, c_1}{(\gamma_{Ag^+})_2 \, c_2}. \tag{7.10}$$

2) *Celule duble*:

$$Zn \mid ZnSO_4(c_1), Hg_2SO_4(s) \mid Hg \mid Hg_2SO_4(s), Zn\ SO_4(c_2) \mid Zn \ (c_1 > c_2). \tag{7.11}$$

Procesul care decurge în elementul galvanic are ecuația

$$Zn^{++}(c_1) + SO_4^{--}(c_1) \rightarrow Zn^{++}(c_2) + SO_4^{--}(c_2).$$

Forța electromotoare este dată de ecuația

$$E_m = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Zn^{++}})_1 (a_{SO_4^{--}})_1}{(a_{Zn^{++}})_2 (a_{SO_4^{--}})_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_\pm)_1 \, c_1}{(\gamma_\pm)_2 \, c_2}. \tag{7.12}$$

B. **Elemente galvanice chimice.** Elementele galvanice chimice pot fi împărțite în două mari grupe:

a. *Elemente cu electrozi care nu suferă transformări chimice.* Sînt elemente care aparțin acestei grupe și care conțin numai o *singură* soluție; de exemplu

$$Zn \mid ZnCl_2(c), \ AgCl(s) \mid Ag.$$

În elementul galvanic are loc reacția

$$Zn + 2\,AgCl(s) \rightleftarrows Zn^{++}(c) + 2\,Cl^- + 2\,Ag.$$

Forța electromotoare a elementului galvanic este

$$E_m = \frac{RT}{2F} \left[\ln K_x - \ln \left(a_{Zn^{++}} \cdot a_{Cl^-}^2 \right) \right].$$

În majoritatea cazurilor elementele galvanice care aparțin acestei grupe conțin două soluții de electroliți; de exemplu

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ (soluție)} \mid\mid CuSO_4\text{(soluție)} \mid Cu.$$

În elementul galvanic are loc reacția

$$Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu.$$

Forța electromotoare este dată de ecuația

$$E_m = \frac{RT}{2F} \left(\ln K_x - \ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Cu^{++}}} \right).$$

b. *Elemente cu electrozi care suferă transformări chimice.* Putem da ca exemplu acumulatorul cu plumb

$$Pb \mid H_2SO_4(soluție) \mid PbO_2.$$

În acumulator are loc reacția

$$Pb + PbO_2 + 4H_3O^+ + 2\ SO_4^{--} \rightleftarrows 2PbSO_4 + 6H_2O.$$

Forța electromotoare este dată de

$$E_m = \frac{RT}{2F}\left(\ln K_x + \ln \frac{a^4_{H_3O^+}\, a^2_{SO_4^{--}}}{a^6_{H_2O}}\right).$$

§ 7. 6. FOLOSIREA MĂSURĂTORILOR DE FORȚĂ ELECTROMOTOARE PENTRU DETERMINAREA COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE AI IONILOR ȘI A COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE MEDII AI SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

Procedeul este același pentru determinarea coeficientului de activitate al ionilor și pentru determinarea coeficienților medii de activitate. Coeficienții de activitate individuală (pentru un singur ion) pot fi determinați cu ajutorul celulelor de concentrație simple, a căror forță electromotoare este dată de relația (7.10). Coeficienții medii de activitate pot fi determinați cu ajutorul celulelor de concentrație duble, pentru care forța electromotoare este dată de relația (7.12), analoagă cu relația (7.10). Dacă în loc de concentrația de volum folosim molaritatea, relația (7.12) se poate scrie sub forma

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_\pm)_1 m_1}{(\gamma_\pm)_2 m_2}. \tag{7.13}$$

Din această ecuație găsim

$$E_m + \frac{RT}{F} \ln m_2 = E'_m = -\frac{RT}{F} \ln (\gamma_\pm)_2 + \frac{RT}{F} \ln (\gamma_\pm)_1 m_1. \tag{7.14}$$

Partea întîia a ecuației conține mărimi măsurabile. Deci prin măsurători poate fi determinat E'_m în funcție de m_2. Experiența arată că pentru concentrații mici E'_m este o funcție liniară de $m_2^{1/2}$. Deci, dacă se determină forța electromotoare pentru diferite valori ale lui m_2 și se reprezintă curba corespunăztoare funcției $E_m(m_2^{1/2})$ într-o diagramă se poate determina prin extrapolare valoarea lui E'_m pentru m_2 infinit de mic. Pentru valori foarte mici ale lui m_2, $(\gamma_\pm)_2 = 1$. În felul aceasta din ecuația (7.14) poate fi determinat $(\gamma_\pm)_1$.

Măsurătorile referitoare la coeficientul de activitate medie a soluției HCl pentru 20°C au dat rezultatele :

c moli/litru	a/c	c moli/litru	a/c
0,0005	0,991	1,0	0,823
0,001	0,984	2,0	1,032
0,002	0,971	3,0	1,35
0,01	0,921	5,0	2,51
0,05	0,860	8,0	6,30
0,1	0,814	10,0	10,65
0,5	0,762	16,0	43,20

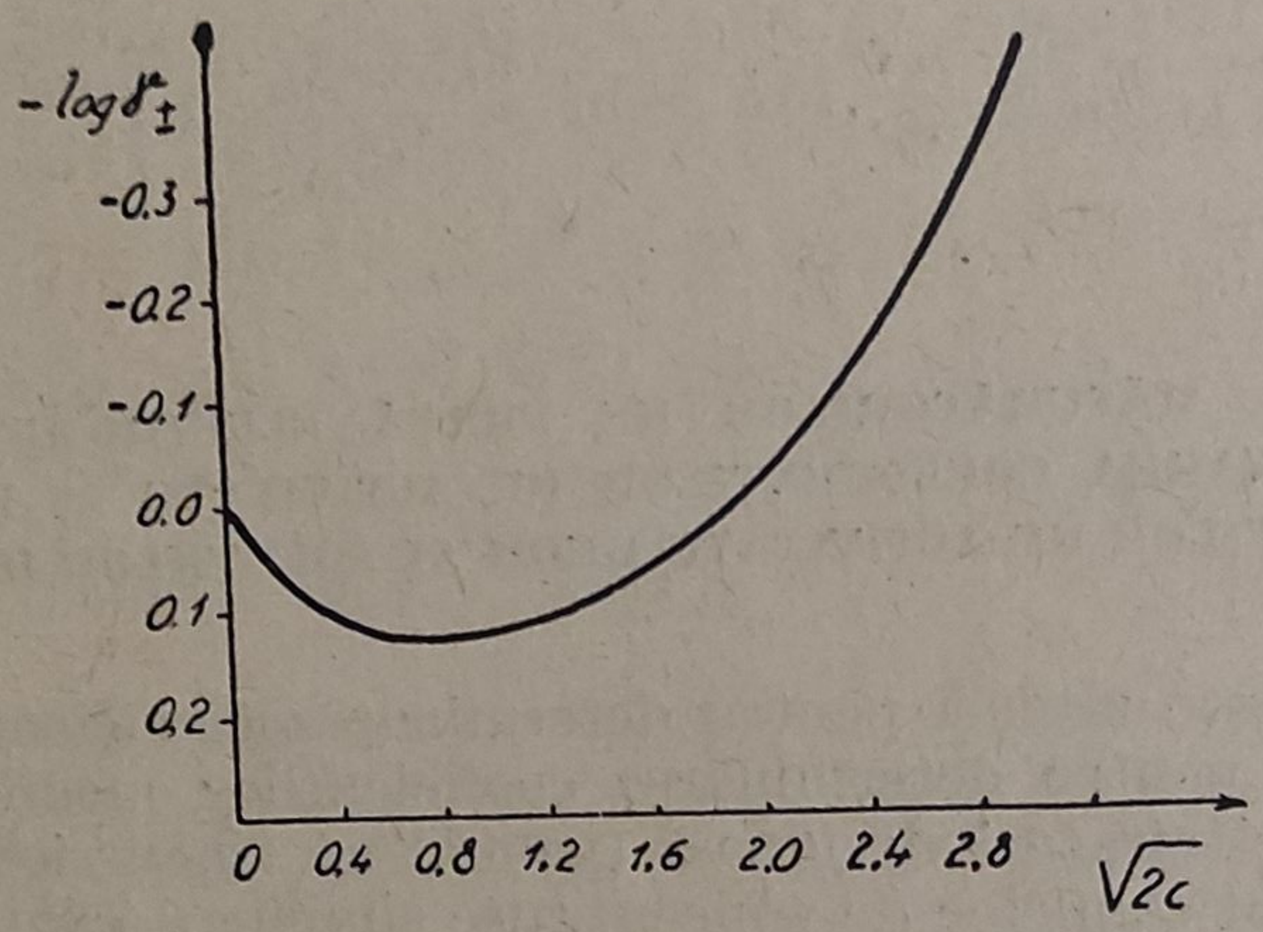


Fig. 57. — Dependența coeficientului mediu de activitate de concentrație pentru electroliți tari.

Dacă se reprezintă grafic într-o diagramă dependența lui $\gamma_{\pm}$ de $\sqrt{2c}$ găsim o curbă de forma celei din figura 57.

§ 7.7. POTENȚIALE DE ELECTROD

În cele ce urmează să ne ocupăm de elementele galvanice care conțin doi electrozi. În acest caz, reacția care decurge în elementul galvanic poate fi descompusă în două reacții : prima se petrece în jurul unuia din electrozi, iar cea de-a doua în jurul celuilalt electrod

Exemple :

a) În elementul Daniell reacția

$$Zn + Cu^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + Cu$$

poate fi descompusă în două reacții. Una decurge în domeniul electrodului de Zn,

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e,$$

iar cealaltă în domeniul electrodului de Cu

$$2e + Cu^{++} \rightarrow Cu.$$

b) În elementul galvanic

$$Cd \mid CdCl_2(s),\ HCl\ (soluție) \mid H_2,\ Pt$$

decurge reacția:

$$Cd + 2H_3O^+ \rightleftarrows Cd^{++} + H_2 + 2H_2O,$$

care poate fi descompusă în două reacții. Una decurge în domeniul electrodului de Cd,

$$Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e,$$

iar cealaltă, în domeniul electrodului de hidrogen,

$$2e + 2H_3O^+ \rightarrow H_2 + 2H_2O.$$

Dacă electrozii se notează cu I și II și afinitățile reacțiilor de electrod cu A_I și A_{II} avem,

$$A = \nu F E_m = A_I + A_{II}.$$

Din această ecuație găsim

$$E_m = \frac{A_I}{\nu F} + \frac{A_{II}}{\nu F}.$$

Deoarece membrul stîng al ecuației are un caracter de potențial, putem spune același lucru despre cei doi termeni din partea dreaptă a ecuației. Să introducem noțiunea de potențial de electrod: în decursul funcționării elementului galvanic, în domeniul electrozilor decurg două reacții dintre care una produce electroni (reacția de oxidare) iar celălalt consumă electroni (reacția de reducere). Potențialul de electrod este definit prin expresia

$$V = \frac{A}{\nu F},$$

dacă reacția de electrod care decurge este o *reacție de reducere*, și prin expresia

$$V = -\frac{A}{\nu F},$$

dacă reacția de electrod care decurge este o reacție de *oxidare*. În relațiile de mai sus A este afinitatea reacției care are loc. Dacă în jurul electrodului I decurge o reacție de reducere pentru forța electromotoare găsim $E_m = V_1 - V_2$. Se vede că forța electromotoare poate fi dată întotdeauna ca diferența a două potențiale de electrozi. În cazul celulelor de mai sus, forța electromotoare este dată prin relațiile

$$E_m = V_{Cu} - V_{Zn}, \qquad E_m = V_{H_2} - V_{Cd}.$$

Valoarea absolută a potențialului de electrod nu s-a putut da pînă în prezent nici pe baza teoriei, nici prin măsurători. Din acest motiv, în practică

se foloseşte o scară convenţională, numită scara standard de potenţial de electrod. În această scară toate datele se dau referitor la potenţialul electrodului de hidrogen normal, şi pentru temperatura de 25°C. Pentru un electrod normal de hidrogen , presiunea gazului H_2 este de 1 atm şi activitatea ionilor de H_3O^+ este egală cu 1, temperatura fiind 25°C. În tabelele referitoare la potenţialul standard al electrodului de hidrogen găsim valoarea 0. Faptul că ne folosim numai de o scară convenţională este cu totul satisfăcător din punct de vedere practic, deoarece ne interesează numai forţa electromotoare, iar pentru aceasta găsim valoarea justă, potenţialele de electrod fiind modificate cu aceeaşi mărime.

Să dăm valorile de potenţial de electrod standard pentru cîţiva electrozi (cînd se dau potenţialele standard, activitatea ionilor şi presiunea gazelor se ia egală cu unitatea) :

$Li\|Li^+$	−3,024 V	$Cd\|Cd^{++}$	− 0,4021 V
$Cs\|Cs^+$	−2,932 V	$H_2 + 2H_2O\|H_3O^+$	0
$K\|K^+$	−2,924 V	$Cu\|Cu^{++}$	0,345 V
$Na\|Na^+$	−2,714 V	$Ag\|Ag^+$	0,7996 V
$Zn\|Zn^{++}$	−0,7622 V		

Aceste date se referă la presiunea de 1 atm şi temperatura de 25°C.

Măsurătorile de forţă electromotoare ne dau posibilitatea ca tabelele termodinamice să fie completate cu date referitoare la entalpia, entropia şi potenţialul chimic standard al ionilor.

Să dăm un exemplu pentru a arăta cum sînt stabilite aceste date. În elementul galvanic $Cd|CdCl_2(s)$, HCl(soluţie)$|H_2$, Pt decurge reacţia

$$Cd + 2H_3O^+ \rightleftarrows Cd^{++} + 2H_2O + H_2.$$

Variaţia de entalpie pentru această reacţie poate fi determinată prin măsurători de forţă electromotoare. Prin măsurători, pentru variaţia de entalpie a reacţiei — la temperatura de 25°C şi presiunea de 1 atm — s-a găsit valoarea de − 17,6 kcal. Avem deci

$$-17{,}6 = \overline{H}_{Cd^{++}}(a=1) + H_{H_2}(p=1 \text{ atm}) + 2\overline{H}_{H_2O} - H_{Cd} - 2\overline{H}_{H_3O^+}. \quad (7.14)$$

Am văzut că pentru H_{H_2} şi H_{Cd} în tabele termodinamice sînt trecute valorile 0. Variaţia de entalpie pentru reacţia

$$H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+ \quad (7.15)$$

precum şi diferenţa de entalpie $\overline{H}_{H_2O} - \overline{H}_{H_3O^+}$ se ia prin convenţie egală cu 0. Deci pentru ionii H^+ se ia $\overline{H}_{H^+} = 0$. Folosind această convenţie pentru $\overline{H}_{Cd^{++}}$, din relaţia (7.14) găsim

$$\overline{H}^0_{Cd^{++}} = -17{,}6 \text{ kcal}.$$

Cum se poate da entropia standard pentru ionul Cd^{++}?

Pentru variaţia potenţialului termodinamic avem

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S,$$

de unde

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + A}{T}.$$

Forța electromotoare pentru condiții standard este 0,402 V. Acestei valori îi corespunde valoarea de afinitate $2F.0,402$ watt. $s = 18,5.10^3$ cal. Pentru variația de entropie avem deci

$$\Delta S = \frac{-17,6 + 18,5}{298} 10^3 = 3 \text{ cal/grad.}$$

Avem deci ecuația

$$\overline{S^0_{Cd^{++}}} + S_{H_2} + 2\,\overline{S}_{H_2O} - S_{Cd} - 2\,\overline{S}_{H_3O^+} = 3 \text{ cal/grad.}$$

Pentru Cd și H_2 se găsește în tabelele termodinamice valoarea 12,3 cal/grad, respectiv 31,2 cal/grad. Mărimea $\overline{S}_{H_2O} - \overline{S}_{H_3O^+}$ precum și variația de entropie pentru reacția (7.15) se ia egală cu zero. Aceasta înseamnă că $\overline{S^0_{H^+}}$ se ia convențional egal cu zero. Din ecuația de mai sus rezultă deci

$$\overline{S^0_{Cd^{++}}} = 3,0 + 12,3 - 31,2 = -15,9 \text{ cal/grad.}$$

Să dăm valorile standard ale entalpiei și entropiei pentru următorii ioni:

	H^0_{298}	S^0_{298}
Cd^{++}	− 17,6	−15,9
Zn^{++}	− 36,43	−25,45
SO_4^{--}	−216,9	4,1

BIBLIOGRAFIE

1. J. van LAAR-LORENZ, Zs. f. anorg. Chem., **145**, 239 (1925).
2. B. SISKOVSKI, Bull. Krakau (A), *8*, 313 (1926).
3. J. A. V. BUTLER, Proc. Roy. Soc. London (A), **112**, 129 (1926); **113**, 594 (1927).
4. W. JAEGER, *Thermodynamik der Erzeugung des elektrischen Stromes. Handbuch der Physik.* Vol. X, Berlin, 1926, p. 1—39.
5. R. WEGSCHEIDER, Zs. f. phys. Chem., **130**, 44 (1927).
6. V. KARPEN, C. R. Acad. Sci., Paris, **187**, 418 (1928).
7. JÄMECKI, Zs. f. anorg. Chem., **196**, 337 (1931).
8. E. CHIRNOAGĂ, *Curs de Chimie Fizică*. Vol. II, București, 1941.
9. A. EUCKEN, *Grundriss der physikalischen Chemie*. Leipzig, 1942.
10. I. CĂDARIU, *Curs de chimie fizică*. Partea I, Cluj, 1952.
11. М. Х. КАРАПЕТИАНЦ, *Химическая термодинамика*. Москва-Ленинград, 1953.
12. C. DRUCKER, *Elektromotrische Kräfte in galvanischen Ketten mit flüssigen Elektrolyten, Handbuch der Physik*. Vol. XII/2, Berlin, 1933, p. 1—132.

CAPITOLUL VIII

TERMODINAMICA SUPRAFEŢELOR DE SEPARARE

§ 8.1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A LICHIDELOR

Din cauza existenţei forţelor intermoleculare, stratul de molecule de la suprafaţa de separare a fazelor lichid-vapori are proprietăţi diferite de proprietăţile materiei din interiorul fazei. Moleculele din interiorul lichidului suferă atracţii dirijate simetric în toate direcţiile, deci rezultanta forţelor pentru o moleculă din interiorul lichidului este nulă. Moleculele de pe suprafaţa lichidului nu sînt înconjurate din toate părţile de alte molecule; din acest motiv, rezultanta forţelor va fi o forţă dirijată spre interiorul lichidului. Din această cauză stratul superficial al unui lichid pur are o comportare de peliculă elastică.

Cînd trebuie să ţinem seamă de fenomenele ce au loc în suprafeţele de separare? De multe ori suprafaţa de separare a fazelor este mică faţă de volumul acestora. În acest caz fenomenele care au loc în stratul de separare pot fi neglijate în problemele de echilibru. Dacă însă raportul suprafaţă/volum este destul de mare, la explicarea fenomenelor trebuie luate în considerare şi fenomenele de suprafaţă.

Să presupunem că asupra unei picături de lichid nu acţionează forţe exterioare. În acest caz, sub acţiunea peliculei cu comportare elastică — la volum dat — picătura va lua forma pentru care suprafaţa este minimă. La un volum bine determinat, suprafaţa cea mai mică o are sfera; prin urmare în lipsa acţiunii forţelor exterioare picătura va avea o formă sferică.

Datorită forţelor superficiale, pentru un proces izotermic în care se formează suprafaţa nouă (de ex. prin variaţia formei picăturii) mediul înconjurător cedează energie picăturii. Energia primită la formarea unei suprafeţe noi, de mărime 1 cm^2 — în cazul unui proces care are loc la volum constant şi la temperatură constantă — se numeşte *tensiune superficială*. Energia primită de sistem pentru procesul care are loc la V şi T constanţi este egală cu variaţia energiei libere. Prin urmare, tensiunea superficială ne dă excesul de energie liberă a unui cm^2 al peliculei superficiale.

Dacă tensiunea superficială se notează cu γ avem

$$dF_{\mathcal{S}} = \gamma\, d\mathcal{S}, \tag{8.1}$$

unde $F_{\mathcal{S}}$ este excesul de energie liberă pentru suprafață.

Se poate da și o altă definiție pentru tensiunea superficială, definiție care dă aceeași valoare pentru γ. Pentru a da această definiție să considerăm o picătură de lichid. Să luăm o parte a suprafeței picăturii înconjurată de curba închisă C. Dacă am îndepărta partea rămasă în afara acestui contur al peliculei superficiale, acțiunea acesteia ar trebui să fie înlocuită cu forțe, care acționează de-a lungul conturului. Dacă conturul are o formă apropiată de un cerc, aceste forțe sînt perpendiculare pe tangenta la contur. Valoarea absolută a forței care acționează asupra unei unități de lungime a conturului este tensiunea superficială. Această definiție este identică cu cea precedentă. Acest fapt poate fi demonstrat în felul următor: dacă R este raza cercului, conturul are lungimea $2\pi R$. Dacă raza se mărește cu dR, lucrul efectuat va fi

$$2\pi R\gamma dR.$$

Dar mărirea razei cu dR duce la formarea unei suprafețe noi avînd mărimea

$$2\pi R\ dR.$$

Lucrul necesar formării unei unități de suprafață este deci

$$\frac{2\pi R\gamma\, dR}{2\pi R\, dR} = \gamma.$$

Să dăm funcțiile termodinamice pentru pelicula superficială. Pentru suprafața $\mathcal{S}$ constantă, entropia peliculei superficiale va fi

$$S_{\mathcal{S}} = -\left(\frac{\partial F_{\mathcal{S}}}{\partial T}\right)_{\mathcal{S}} = -\mathcal{S}\,\frac{d\gamma}{dT}. \tag{8.2}$$

Pentru energia internă superficială avem

$$U_{\mathcal{S}} = F_{\mathcal{S}} + TS_{\mathcal{S}} = \mathcal{S}\left(\gamma - T\,\frac{d\gamma}{dT}\right). \tag{8.3}$$

Să rezolvăm, folosind rezultatele de mai sus, două probleme referitoare la mărirea suprafeței de separare a fazelor lichid-vapori. Să calculăm efectul termic al dilatării izotermice a peliculei și variația de temperatură într-o dilatare adiabatică.

Pentru pelicula superficială, principiul întîi al termodinamicii poate fi scris în forma

$$dU_{\mathcal{S}} = T\, dS_{\mathcal{S}} + \gamma\, d\mathcal{S}.$$

Din ecuația aceasta găsim

$$d(U_{\mathcal{S}} - T\,S_{\mathcal{S}}) = -S_{\mathcal{S}}\, dT + \gamma\, d\mathcal{S}.$$

$$dU_{\mathcal{S}} = T\, dS_{\mathcal{S}} + \gamma\, d\mathcal{S},$$

de unde

$$d(U_\$ - TS_\$) = - S_\$\, dT + \gamma\, d\$.$$

Deoarece expresia din partea a doua a ecuației este o diferențială totală exactă, avem

$$\left(\frac{\partial S_\$}{\partial \$}\right)_T = - \frac{d\gamma}{dT},$$

de unde

$$dQ_T = - T \frac{d\gamma}{dT} d\$. \tag{8.4}$$

Să introducem funcțiile de energie internă totală și de entropie totală prin $U_{tot} = U_{int} + U_\$$, $S_{tot} = S_{int} + S_\$$. Aici $U_\$$, respectiv $S_\$$ ne dau *excesul* de energie internă, respectiv entropie, în stratul superficial. Pentru o variație care are loc la volum constant, pe baza principiului întîi găsim

$$\delta Q = dU - \gamma\, d\$. \tag{8.5}$$

Să exprimăm pe U în funcție de $\$$ și T. Dacă se ia în considerare, că U_{int} nu depinde de $\$$, pe baza acestei ecuații găsim

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U_\$}{\partial S}\right)_T - \gamma\right] d\mathcal{E} + C_{tot}\, dT, \qquad (C_{tot} = C_{int} + C_\$),$$

unde C_{tot} este capacitatea calorică pentru întreaga picătură.

Deoarece $\delta Q/T$ este o diferențială totală exactă, este valabilă relația

$$\left(\frac{\partial U_\$}{\partial \$}\right)_T - \gamma = - T \frac{d\gamma}{dT}.$$

Prin urmare pentru un proces adiabatic

$$(dT)_{adiab} = \frac{T}{C_{tot}} \frac{d\gamma}{dT} d\$. \tag{8.6}$$

Cu aceasta problema pusă a fost rezolvată.

Experiența arată că dependența tensiunii superficiale de temperatură, aproape pînă la temperatura critică, poate fi descrisă de o funcție liniară

$$\gamma = a\,(T_c' - T), \tag{8.7}$$

unde temperatura T_c' este cu 4—6 grade mai mică decît temperatura critică a substanței din care este format lichidul, iar a este o constantă.

Tot prin măsurători experimentale Eötvös Loránd a stabilit în 1886 relația

$$\gamma V^{2/3} = k_E(\, T_c' - T), \tag{8.8}$$

unde k_E este constanta lui Eötvös care pentru lichide normale are valoarea de aproximativ 2,12 erg/mol$^{2/3}$. grad, iar V volumul molar al substanței. Se

constată abateri de la regula lui Eötvös la lichidele, ale căror molecule sînt asociate (în acest caz k_E are valoare mai mică decît 2,12; pentru apă de ex. 0,9—1,2), şi la lichidele ale căror molecule sînt foarte alungite (în acest caz se constată o abatere pozitivă; constanta lui Eötvös are o valoare mai mare decît cea normală). În ambele cazuri, la ridicarea temperaturii valoarea lui k_E se apropie de valoarea normală.

Folosind relaţiile (8.2) şi (8.7) pentru entropia peliculei superficiale, avem pînă în apropierea punctului critic

$$S_\$ = a\, T_c',$$

iar pentru energia internă

$$U_\$ = \$\,[a\,(T_c' - T) + aT] = \$\,a\,T_c'.$$

Acest fapt înseamnă că atît entropia peliculei superficiale cît şi energia ei internă sînt independente de temperatură. Capacitatea calorică a peliculei superficiale este deci 0. Ce înseamnă acest fapt? Parametrii termodinamici de suprafaţă ne dau de fapt excese faţă de interiorul fazei. Deci faptul că pentru capacitatea calorică am găsit valoarea zero înseamnă că capacitatea calorică superficială (totală) este egală cu capacitatea calorică a substanţei din interiorul fazei. În relaţia (8.6) în loc de C_{tot} putem să scriem deci C_{int}, care se referă la interiorul fazei.

§ 8.2. PARACHORUL

Această mărime, introdusă de Sugden numită parachor, notată cu P_{ch}, este definită prin ecuaţia

$$P_{ch} = \frac{M\,\gamma^{1/4}}{d_l - d_v}, \tag{8.9}$$

unde γ este tensiunea superficială a lichidului, M greutatea moleculară, d_l densitatea lichidului, d_v densitatea vaporilor în echilibru cu lichidul. Parachorul, pînă în apropierea punctului critic, este independent de temperatură. Dacă temperatura este mult sub temperatura critică a substanţei, d_v poate fi neglijat faţă de d_l. În acest caz, găsim

$$P_{ch} = \frac{M}{d_l}\,\gamma^{1/4} = V\,\gamma^{1/4}$$

unde V este volumul molar al substanţei.

S-a constatat că în cazul substanţelor în molecula cărora există numai legături covalente parachorul este o mărime aditivă. Parachorul substanţei, în cazul cînd în moleculă sînt numai legături simple, poate fi dat ca sumă a anumitor valori caracteristice elementelor din care este formată substanţa, valori care deci ar reprezenta parachorul atomic al elementelor componente. Existenţa în moleculă a unei legături duble sau triple sau a unui ciclu duce la aceea că valoarea măsurată va fi mai mare decît valoarea calculată pe baza presupunerii că parachorul se

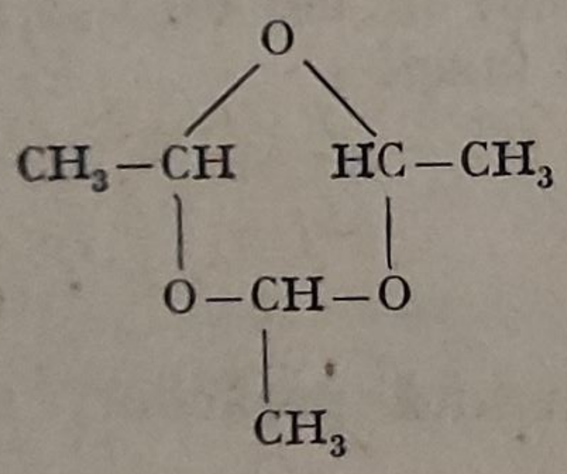
compune în mod aditiv din mărimi referitoare la atomi. Apare deci un supliment de parachor.

Să dăm cîteva valori ale parachorilor atomici şi ale suplimentelor de parachori :

Atomul	P_{ch}
C	4,8
H	17,1
N	12,5
O	20,0
S	48,2
Cl	54,3

Suplimente de	P_{ch}
legătură triplă	46,6
legătură dublă	23,2
ciclu △	16,7
ciclu □	11,6
ciclu ⌂	8,5
ciclu <⚌>	6,1

Cunoaşterea parachorului pentru substanţele în molecula cărora legăturile sînt covalente ne dă informaţii asupra constituţiei substanţei respective. Să dăm un exemplu. Constituţia paraaldehidei $(CH_3CHO)_3$ poate fi închipuită în două feluri



$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH=O$$

Pentru cazul cînd s-ar realiza prima structură am găsi valoarea 300,1, iar pentru a doua structură, 317,2. De fapt suma parachorilor atomici este

$$6.4{,}8 + 3.20{,}0 + 12.17{,}1 = 294.$$

La această valoare, în cazul primei structuri, trebuie să adăugăm un supliment de 6,1, corespunzător unui ciclu de 6 atomi, iar în cazul celeilalte structuri trebuie să adăugăm valoarea de 23,2, corespunzător legăturii duble C = O. Parachorul determinat pe cale experimentală este 298,7 ceea ce arată că se realizează prima structură.

§ 8.3. PRESIUNEA SUPERFICIALĂ ŞI ACŢIUNILE EI

Pelicula superficială, avînd proprietăţi elastice, exercită o presiune, numită presiune superficială, asupra lichidului.

Vom deduce expresia presiunii superficiale pentru picături cu formă sferică. Să delimităm pe suprafaţa picăturii, cu ajutorul unui cerc, o suprafaţă mică. Acest cerc poate fi găsit, dacă se face intersecţia unui con (cu deschiderea θ mică, cu vîrful în centrul sferei) cu suprafaţa sferei. Dacă am îndepărta pelicula superficială din exteriorul cercului, acţiunea

ei s-ar putea înlocui cu forțe care sînt tangente la suprafață și perpendiculare pe contur (fig. 58). Aceste forțe pot fi descompuse în componente paralele cu planul tangent în punctul P și perpendiculare pe acest plan tangent. Componenții perpendiculari pe planul tangent dau o rezultantă în direcția normalei. Componentele perpendiculare pe normala suprafeței în punctul P au rezultantă zero. Deci rezultanta forțelor care acționează pe contur este un vector, care are direcția normalei și e îndreptat spre interiorul fazei. Componenta normală a forței care acționează pe unitatea de lungime este egală cu $\gamma \sin \theta$. Prin urmare, rezultanta forțelor care acționează de-a lungul conturului, a cărui lungime este $2\pi r \sin \theta$ (r este raza sferei), are mărimea

$$2\pi \gamma r \sin^2 \theta.$$

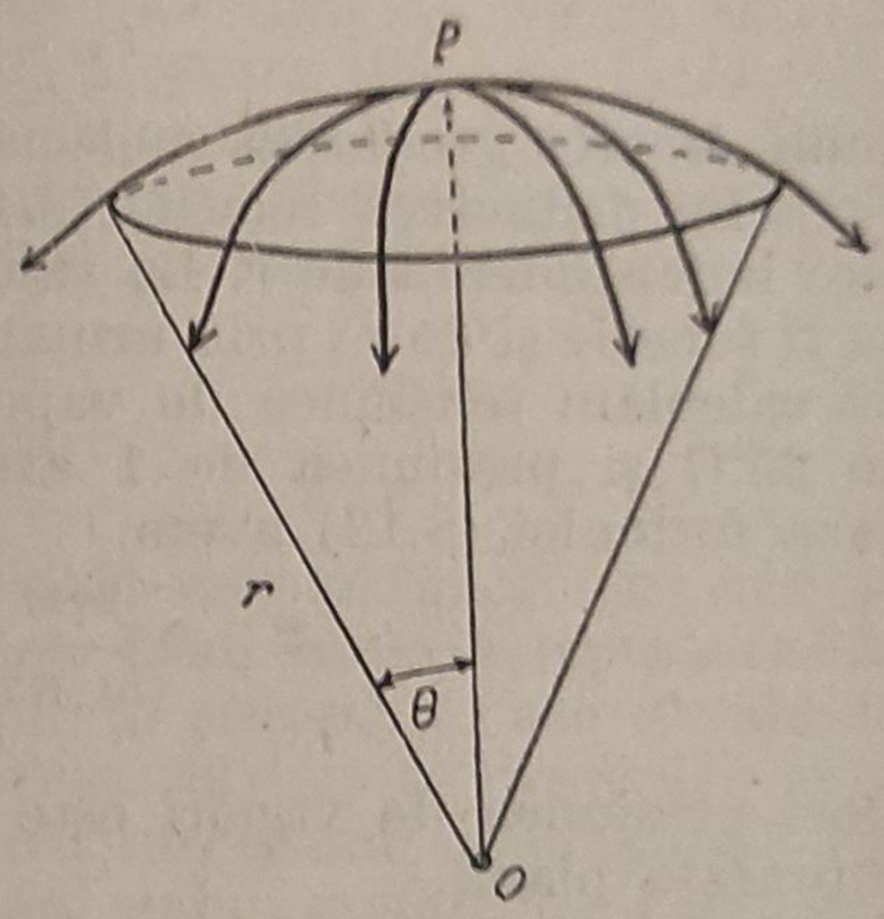


Fig. 58.—Apariția presiunii superficiale.

Deci, presiunea superficială va fi

$$p = \frac{2\pi\gamma r \sin^2\theta}{\pi r^2 \sin^2\theta} = \frac{2\gamma}{r}. \qquad (8.10)$$

Menționăm că, în cazul cînd suprafața de separație față de un punct din interiorul picăturii este convexă, r are valoare pozitivă iar, în cazul contrar, r are valoarea negativă. Pentru suprafețe convexe avem deci o presiune de suprafață pozitivă, iar pentru suprafețe concave presiunea de suprafață este negativă.

Să ne ocupăm de consecințele existenței presiunii superficiale. Datorită existenței presiunii superficiale, tensiunea de vapori a picăturii este diferită de tensiunea de vapori pentru suprafața plană ($r = \infty$). La temperatură constantă, condiția de echilibru este ca ecuația

$$G^l\left(p + \frac{2\gamma}{r}\right) = G^v(p)$$

să fie satisfăcută. Din această ecuație, pentru $r = \infty$, avem

$$G^l(p_\infty) = G^v(p_\infty).$$

Dacă se scad aceste ecuații găsim

$$G^l\left(p + \frac{2\gamma}{r}\right) - G^l(p_\infty) = G^v(p) - G^v(p_\infty).$$

Dacă r nu este prea mic, diferența între p și p_∞ este mică. În acest caz prin dezvoltare în serie găsim

$$V^l(p_\infty)\left(p + \frac{2\gamma}{r} - p_\infty\right) = V^v(p_\infty)(p - p_\infty),$$

de unde

$$(p - p_\infty)(V^v - V^l) = \frac{2\gamma V^l}{r}. \tag{8.11}$$

Dacă temperatura este mult sub temperatura critică, V^l poate fi neglijat față de V^v, iar V^v poate fi dat în bună aproximație din ecuația $p_\infty V^v = RT$. În acest caz, din ecuația (8.11) găsim

$$\frac{p - p_\infty}{p_\infty} = \frac{2\gamma V^l}{RT\,r} = \frac{2\gamma M}{RT\,d\,r}, \tag{8.12}$$

unde M este greutatea moleculară, iar d densitatea lichidului.

La deducerea relației (8.11) am presupus că tensiunea superficială este independentă de r. La valori r foarte mici însă tensiunea superficială va fi funcție și de r; prin urmare formula de mai sus nu poate fi aplicată. Să calculăm tensiunea de vapori a unei picături de apă la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm, dacă raza picăturii este 10^{-5} cm. Pe baza formulei (8.12) avem

$$\frac{p - p_\infty}{p_\infty} = \frac{2\gamma M}{rd\ RT} = \frac{2.73.18}{10^{-5}.1.8{,}31.10^7.300} \doteq 0{,}01.$$

Deci presiunea de vapori este cu 1% mai mare decît presiunea pentru suprafața plană.

Să examinăm ce se va întîmpla cu o picătură de rază r, care se află într-un mediu cu tensiunea de vapori $\bar{p}$. Se poate afirma că, în cazul cînd expresia

$$A = G^l\left(\bar{p} + \frac{2\gamma}{r}\right) - G^v(\bar{p})$$

are valoare pozitivă, va trece lichid din stare de lichid în starea de vapori. În cazul cînd A se anulează pentru $\bar{p}$, nu va avea loc nici o variație, picătura va fi deci în echilibru cu vaporii. În cazul cînd pentru A găsim o valoare negativă, vaporii se condensează, deci raza picăturii va crește pînă cînd se va ajunge la o stare de echilibru.

Avînd în vedere că pentru $r = \infty$, cînd $p = p_\infty$, A se anulează, prin dezvoltarea în serie a lui A găsim

$$A = (V^l - V^v)(\bar{p} - p_\infty) + \frac{2\gamma}{r} V^l,$$

de unde, prin aproximație (pentru temperaturi mult mai mici decît temperatura critică), găsim

$$A = -RT\frac{\bar{p} - p_\infty}{p_\infty} + \frac{2\gamma}{r} V^l.$$

Din această ecuație se vede că, în cazul cînd $\bar{p} < p_\infty$, atît primul termen al expresiei lui A, cît și cel de-al doilea au valoare pozitivă, deci A este pozitiv. Deci în cazul cînd picătura se găsește în acest mediu ea va dispare.

Să mai examinăm cazul cînd $\bar{p} > p_\infty$. În acest caz, primul termen din expresia lui A are valoare negativă, iar termenul al doilea are valoare pozitivă. Dacă egalăm A cu zero, găsim valoarea r pentru care A se anulează. Obținem

$$\bar{r} = \frac{2\, V^l\, p_\infty\, \gamma}{RT\,(\bar{p} - p_\infty)}.$$

Dacă r este mai mic decît $\bar{r}$, A are valoare pozitivă. Prin urmare dacă o astfel de picătură se află în mediul în care presiunea de vapori este $\bar{p}$, va avea loc o descreștere a razei picăturii, picătura dispare. Dacă raza este egală cu $\bar{r}$, picătura va fi în echilibru cu mediul înconjurător. Dacă r are o valoare mai mare decît $\bar{r}$, A este negativ. Prin urmare în acest caz raza picăturii crește, pînă ce se va stabili o stare de echilibru.

§ 8.4. ADSORBȚIA

În cazul soluțiilor, tensiunea superficială este o funcție nu numai de temperatură ci și de compoziția soluției. Știm că la temperatură și presiune constantă potențialul termodinamic al sistemului are o valoare minimă. Ce se întîmplă în cazul cînd într-un solvent se dizolvă o substanță? Prin dizolvare se va modifica starea interioară a lichidului, dar va varia și starea peliculei superficiale. Se va stabili o stare de echilibru, în care potențialul chimic al componenților este constant în întregul sistem. La studiul stării de echilibru putem considera pelicula superficială ca o fază diferită. Dacă în sistemul de echilibru pelicula superficială este mai bogată în substanța dizolvată decît interiorul fazei, spunem că *adsorbția este pozitivă*. Dacă interiorul fazei este mai bogat în substanță dizolvată decît pelicula superficială, spunem că *adsorbția este negativă*.

În paragraful 3.13 am introdus prin relațiile (3.83) noi parametri de stare. În cazul studiului stării de echilibru, în loc de potențialul termodinamic, pot fi folosite și funcțiile Ω. Dintre aceste funcții, Ω_σ, după cum se vede din ultima relație (3.83), are o valoare extremă, în sistemul în echilibru, la temperatură, presiune și potențiale chimice constante. Pentru această funcție, pe baza relației (3.84), avem

$$-n_i = \left(\frac{\partial \Omega_\sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T,\, p,\, \mu_j}.$$

Pentru suprafața de separare expresia matematică a principiului întîi al termodinamicii este

$$dU_s = T\, d\, S_s - p\, dV_s + \sum \mu_i^s\, dn_i^s + \gamma\, d\mathcal{S}.$$

Din această expresie se vede că, pentru T, p și μ_i constanți, pentru suprafață avem

$$(\Omega_\sigma)_s = \gamma\, \mathcal{S}.$$

Această expresie ne dă excesul de Ω_G pentru pelicula superficială. Prin urmare, avînd în vedere relația (3.84) găsim

$$(n_\S)_2 = -\left(\frac{\partial\,(\Omega_G)_\S}{\partial\mu_2}\right)_{p,\,T,\,\mu_1} = -\,\S\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right)_{p,\,T,\,\mu_1},$$

unde $(n_\S)_2$ ne dă excesul de moli în pelicula superficială iar raportul $(n_\S)_2/\S$ ne dă concentrația superficială, notată cu Γ. Pe de altă parte, avînd în vedere că în sistemul de echilibru μ_2 nu variază în diferite puncte ale sistemului, deci poate fi dat prin expresia

$$\mu_2 = C_2(p,\,T) + RT\ln a_2,$$

obținem relația

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d\ln a_2} = -\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2}. \tag{8.13}$$

Ecuația găsită este ecuația lui Gibbs. Pentru concentrații mici, în loc de ecuația (8.13), putem folosi ecuația

$$\Gamma = -\frac{c_2}{RT}\frac{d\gamma}{dc_2}. \tag{8.14}$$

Această ecuație arată că atunci cînd la mărirea concentrației substanței 2 are loc o micșorare a tensiunii superficiale, se produce o adsorbție *pozitivă*. Dacă însă la mărirea concentrației substanței 2 are loc o mărire a tensiunii superficiale se produce o adsorbție *negativă*.

§ 8.5. STRUCTURA PELICULEI SUPERFICIALE

Prin măsurători asupra tensiunii superficiale a soluțiilor apoase a acizilor grași, Siskovschi a stabilit următoarea relație empirică:

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = A\ln(1 + Bc) \tag{8.15}$$

unde A, pentru șirul omolog al acizilor grași, este aproape constant, pe cînd B este diferit pentru diferiți acizi. Să introducem expresia lui γ din (8.15) în ecuația (8. 14). Deoarece

$$-\frac{d\gamma}{dc} = \frac{AB}{1 + Bc},$$

avem

$$\Gamma = \frac{A}{RT}\frac{Bc}{1 + Bc} = \frac{A}{RT}\frac{c}{c + 1/B}. \tag{8.16}$$

În diagrama din figura 59 este redată curba care reprezintă variația lui γ cu concentrația, precum și curba care reprezintă variația lui Γ cu concen-

tra̧ția. Din relația (8.16) se vede că la concentrații mari, Γ practic nu variază cu concentrația și are valoarea

$$\Gamma_\infty = \frac{A}{RT}.$$

Faptul că mărimea A este aproape aceeași pentru acizii grași din aceeași serie omoloagă arată că excesul de numere de moli în acid pentru o unitate de suprafață este același pentru toți acizii grași. Cu alte cuvinte, numărul

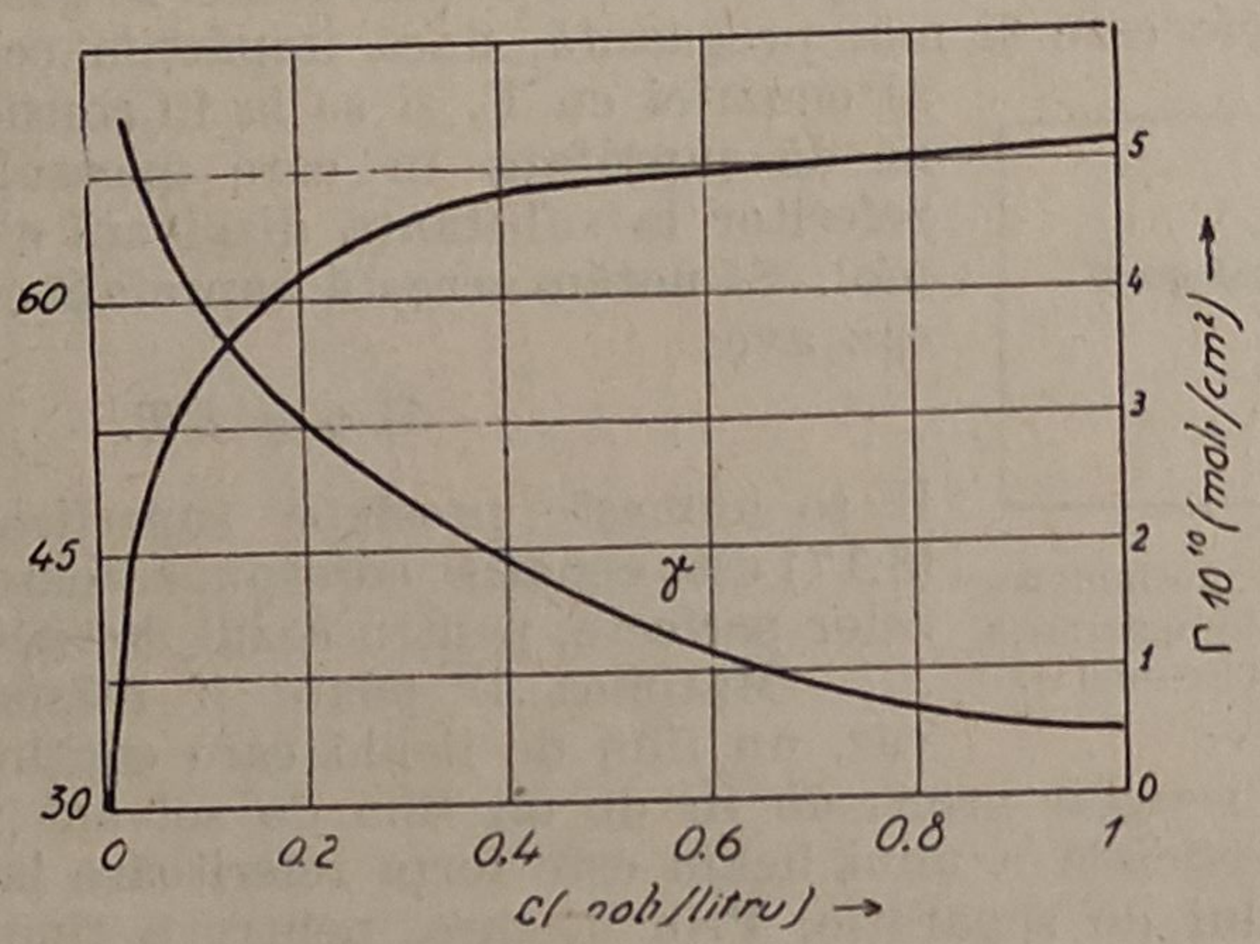


Fig. 59. — Dependența tensiunii superficiale și a concentrației superficiale de concentrație.

de molecule adsorbite pe o unitate de suprafață este același pentru acizii grași care aparțin aceleiași serii.

Faptul că suprafața ocupată de o moleculă este aproape aceeași pentru seria omoloagă a acizilor grași poate fi explicat în felul următor: moleculele acizilor grași pe lîngă o parte nepolară, conțin grupa polară COOH. În cazul cînd concentrația moleculelor pe suprafață este destul de mare, moleculele se orientează la suprafață în așa fel, încît grupa polară se așază spre lichidul cu caracter polar (apa). Deci adsorbția este însoțită de o orientare a moleculelor în stratul superficial, în cazul cînd concentrația moleculelor este destul de mare. Din această explicație mai reiese că stratul de adsorpție este un strat *monomolecular*.

Trebuie să menționăm că atît ecuația lui Gibbs, cît și ecuația lui Siscovschi, sînt valabile numai pentru concentrații mai mici. Prin urmare, consecințele găsite mai sus pentru concentrații mai mari trebuie considerate drept consecințe aproximative. Dar trebuie să menționăm că consecințele deduse mai sus au fost confirmate și pe alte căi.

Ecuațiile (8.14) și (8.15) mai pot fi folosite pentru a obține ecuația de stare a stratului de adsorbție. Din aceste ecuații se poate elimina singura

mărime care se referă la interiorul fazei: concentraţia. Prin eliminarea concentraţiei găsim

$$\Pi = \Delta\gamma = -RT\,\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right).$$

Pentru concentraţii mici $\Gamma \ll \Gamma_\infty$, deci, prin dezvoltare în serie, găsim

$$\Pi = \Delta\gamma = \Gamma\, RT.$$

Această ecuaţie este analoagă cu ecuaţia de stare a gazelor perfecte. Această analogie este şi mai pregnantă, dacă împărţim cele două părţi al ecuaţiei cu Γ, şi se ia în considerare că $1/\Gamma$ ne dă suprafaţa în care excesul de materie referitor la substanţa dizolvată este tocmai un mol. Să notăm această suprafaţă cu φ. În acest caz avem

$$\Pi\,\varphi = RT. \qquad (8.17)$$

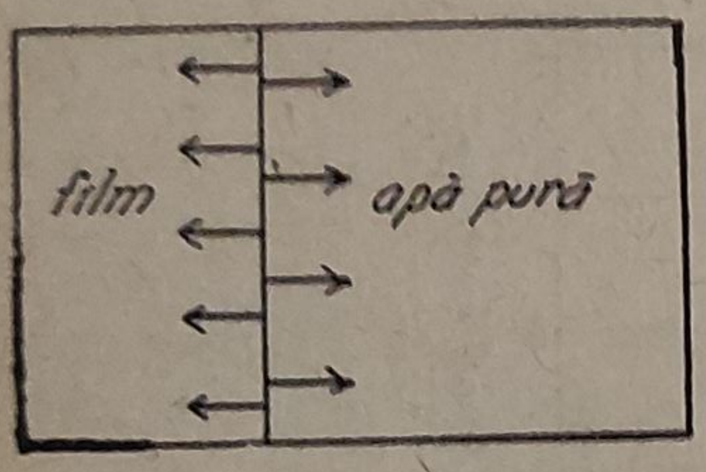


Fig. 60. — Apariţia presiunii superficiale la firul de separare a filmelor solvent pur-soluţie.

Π se numeşte presiune superficială. Ecuaţia (8.17) este ecuaţia corespunzătoare ecuaţiei gazelor perfecte, pentru cazul *bidimensional*.

Mărimea Π poate fi măsurată. Într-un vas, un film de lichid care conţine substanţă dizolvată este separat printr-un fir de un film de solvent pur (fig. 60). Tensiunea superficială a unui lichid este forţa referitoare la unitatea de lungime a firului de separaţie. Prin urmare, pentru a ţine în echilibru firul care separă lichide cu tensiuni superficiale diferite, trebuie aplicată o forţă. Această forţă aplicată pe unitatea de lungime va fi tocmai presiunea superficială. Aceste măsurători arată că pentru cazul cînd concentraţia substanţei dizolvate în stratul superficial este mică, este valabilă relaţia (8.17).

Aceste măsurători au fost extinse şi pentru cazul concentraţiilor mai mari. În diagrama din figura 61 sînt reprezentate izotermele referitoare la stratul superficial.

Am amintit că pentru φ mari dependenţa lui Π de φ poate fi dată cu ajutorul ecuaţiei (8.17), analoagă ecuaţiei de stare a gazelor perfecte. Aceasta înseamnă că stratul superficial are o comportare asemănătoare comportării gazului perfect. Moleculele adsorbite se mişcă în pelicula superficială cu o viteză mult mai mare ca viteza lor în lichid.

Dacă se măreşte Γ, pelicula superficială pierde comportarea sa perfectă într-o măsură din ce în ce mai mare şi va avea o comportare de gaz real (pentru ecuaţia de stare a stratului superficial poate fi folosită o ecuaţie asemănătoare ecuaţiei Van der Waals).

La o valoare bine determinată, variaţia lui Π cu φ suferă o discontinuitate, apare un palier orizontal analog celui din izoterma de condensare a vaporilor saturaţi. La suprafaţa de separare se formează „insule" de molecule adsorbite aduse în contact reciproc. Starea lor poate fi compa-

rată acum nu cu cea a unui sistem vapori-lichid cu două dimensiuni. Punctul *C* corespunde unei stări cînd toate intervalele moleculare au dispărut și s-a format un strat molecular continuu pe suprafața adsorbită, adică o peliculă lichidă cu două dimensiuni. Lichidul fiind puțin compresibil, suprafața se reduce foarte puțin la o nouă creștere a presiunii, pînă ce după *N* apare un nou palier orizontal al curbei, datorită

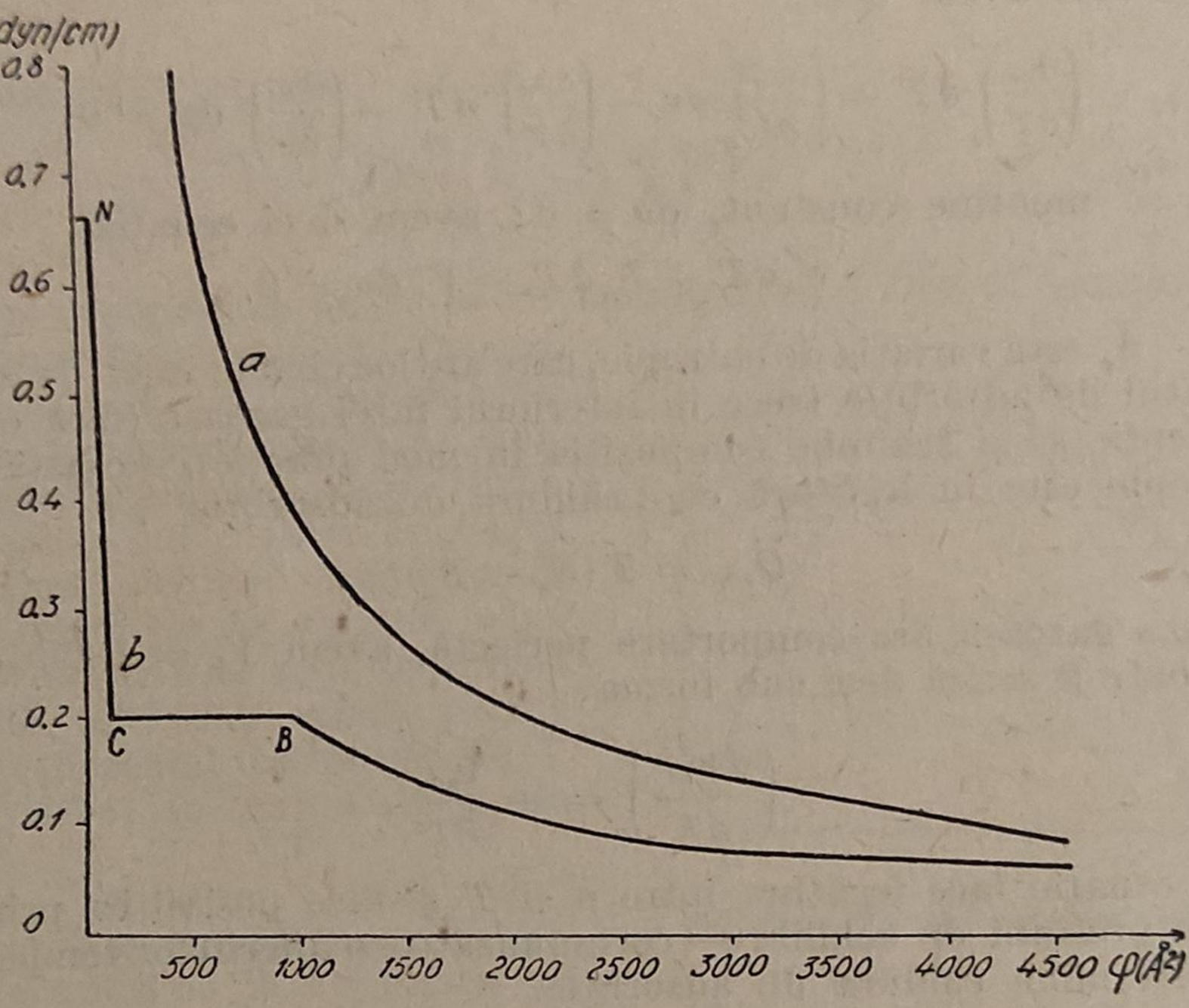


Fig. 61. — Tipuri de izoterme pentru stratul superficial.

probabil faptului că se suprapun mai multe straturi moleculare unul peste altul.

§ 8.6. ADSORBȚIA LA SUPRAFAȚA DE SEPARARE SOLID-GAZ

S-a constatat că în cazul adsorbției la suprafața de separare solid-gaz poate fi aplicată ecuația

$$a = a_\infty \frac{p}{p + b}$$

unde a este surplusul de materie în stratul superficial, referitor la o unitate de suprafață, b o constantă, iar a_∞ surplusul de materie pentru presiuni mari.

Să rezolvăm următoarea problemă : ce legătură există între p (presiunea de echilibru) și temperatură, dacă a se menține constant ? Pentru

a răspunde la această întrebare să pornim de la faptul că, în starea de echilibru, potențialul chimic al substanței în stratul de adsorbție și în interiorul fazei gazoase are valori egale:

$$\mu_a - \mu_g = 0.$$

μ_a este o funcție de a și T, iar μ_g o funcție de T și p. Pentru o deplasare a echilibrului avem deci

$$\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_a dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial a}\right)_T da - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_T dp = 0.$$

Dacă a se menține constant, $da = 0$; avem deci ecuația

$$-\bar{S}_a dT + S_g dT - V_g dp = 0. \tag{8.18}$$

Dar $S_g - \bar{S}_a$ este variația de entropie, care are loc cînd un mol de substanță din stratul de adsorbție trece în interiorul fazei gazoase (fără ca stratul de adsorpție să-și schimbe compoziția în mod practic). Această variație de entropie este în legătură cu „căldura de adsorbție'':

$$\bar{Q}_{ads} = T(S_g - \bar{S}_a).$$

Dacă faza gazoasă are comportare perfectă, avem $V_g = RT/p$. Ecuația (8.18) poate fi scrisă deci sub forma

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = -\frac{\bar{Q}_{ads}}{RT^2}.$$

Această ecuație face legătura între p și T și face posibil ca prin măsurători de presiuni de echilibru — corespunzătoare diferitelor temperaturi — să se determine căldura de adsorbție.

§ 8.7. VARIAȚIA TENSIUNII SUPERFICIALE CU SARCINA ELECTRICĂ A PICĂTURII

Să examinăm cum variază tensiunea superficială a mercurului dacă se variază sarcina electrică — mai exact densitatea superficială de electricitate. Potențialul termodinamic al stratului superficial este o funcție de $\mathcal{S}$ (mărimea suprafeței) și de q (sarcina electrică de suprafață). Variația potențialului termodinamic la o deplasare a echilibrului este

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{S}}\right)_q d\mathcal{S} + \left(\frac{\partial G}{\partial q}\right)_{\mathcal{S}} dq.$$

În ecuația aceasta $(\partial G/\partial \mathcal{S})_q$ este tensiunea superficială pentru sarcina electrică constantă q, iar $(\partial G/\partial q)_{\mathcal{S}}$ este potențialul electric V. Avînd în vedere că dG este o diferențială totală exactă avem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{S}}\right)_q = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial q}\right)_{\mathcal{S}} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{\mathcal{S}} \left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_{\mathcal{S}} \tag{8.19}$$

V este o funcție de $\$$ și a. Din acest motiv avem

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \$}\right)_q}{\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_\$} = -\left(\frac{\partial q}{\partial \$}\right)_V. \tag{8.20}$$

Din ecuațiile (8.19) și (8.20) găsim

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_\$ = -\left(\frac{\partial q}{\partial \$}\right)_V. \tag{8.21}$$

Să studiem dependența lui γ de V. Membrul al doilea al ecuației (8.21) ne dă tocmai densitatea de sarcină electrică. Se vede că, în cazul cînd densitatea de sarcină electrică (densitatea superficială) este zero, curba γ (V) prezintă un maxim. În cazul cînd sarcina electrică superficială (deci și densitatea de sarcină electrică) este diferită de zero, tensiunea superficială este mai mică, deci γ poate fi reprezentat ca funcție de V printr-o curbă de forma celei din figura 62.

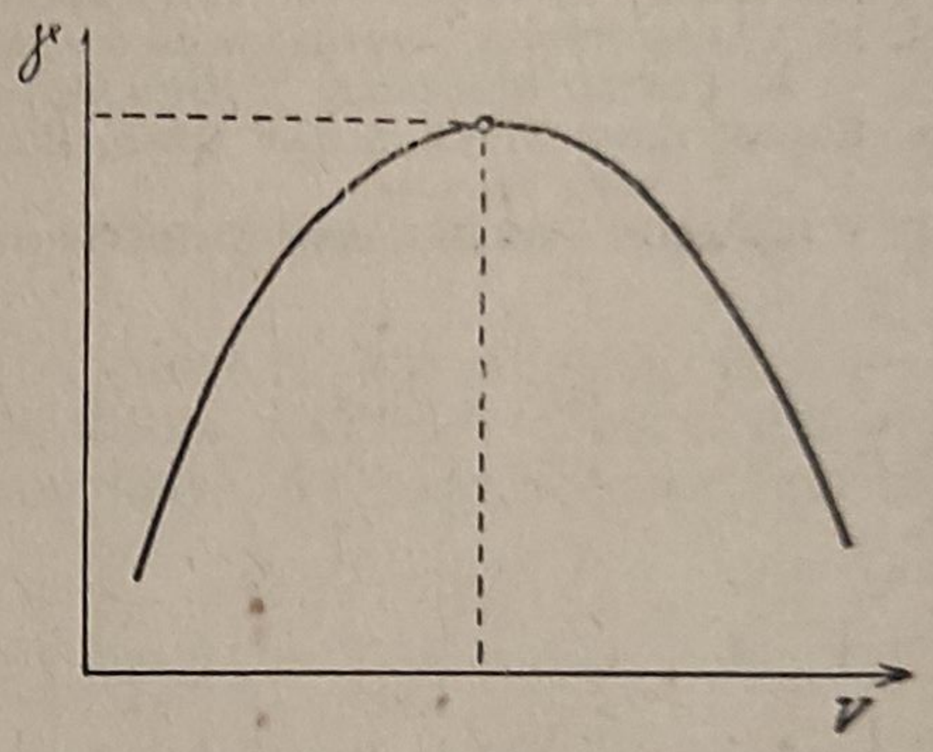


Fig. 62. — Curba electro-capilară.

Este important cazul cînd mercurul este în contact cu un lichid. Cercetările arată că la suprafața de separație se formează un strat dublu. Din formulele de mai sus, în loc de V trebuie să scriem diferența de potențial din acest strat. Dacă presupunem că stratul dublu are o comportare de condensator, putem afirma că densitatea de suprafață a electricității este proporțională cu diferența de potențial dintre „electrozi”: $\rho = CV$. Dacă se introduce această expresie în ecuația (8.21), prin integrare găsim

$$\gamma = -\frac{C}{2} V^2 + \text{const.}$$

Dacă există o diferență de potențial în stratul dublu (ceea ce nu are întotdeauna loc), atunci starea $V = 0$ are loc în cazul cînd suprafața lichidului nu are sarcina electrică. În acest caz, tensiunea superficială are valoarea γ_0. Prin urmare avem

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{C}{2} V^2, \tag{8.22}$$

Practica arată că ecuația (8.22) redă în mod calitativ dependența lui γ de V.

BIBLIOGRAFIE

1. K. SANO, Phyl. Mag (6), **43**, 649 (1922).
2. G. BAKKER, Ann. d. Phys. (4), **75**, 685 (1924).
3. A. FRUMKIN, *Elektrokapillarkurve*, Erg. der Ex. Naturwiss., Vol. 7, Berlin, 1928, p. 235—275.
4. G. BAKKER, *Kapillarität und Oberflächenspannung. Handb. d. Exp. Phys.* Vol. 6, Leipzig, 1928.
5. М. К. Баранаев, ЖФХ, **9**, 69 (1937); **7**, 549, (1936).
6. Д. Л. Талмут, С. А. Бреслер, *Поверхностные явления*, ОНТИ, Москва-Ленинград, 1936.
7. W. DÖRING, K. NEUMANN, Zs. f. phys. Chem. (A), **186**, 193 (1940).
8. М. Адам, *Физика и химия поверхностей*. Гостехиздат, 1947.
9. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*. Москва-Ленинград, 1951.
10. П. А. Ребиндер, К. А. Поспелов, *Конспект общего курса коллоидной химии*. Москва, 1949.
11. A. V. DUMANSKI, *Coloizii*. Bucureşti, 1949.
12. BUZÁGH A., *Kolloidika*. Vol. I. Budapest, 1951.
13. M. A. LEONTOVICI, *Introducere în termodinamică*. Bucureşti, 1954.
14. V. G. LEVICI, *Introducere în fizica statistică*. Bucureşti, 1954.
15. ERDEY GRUZ TIBOR, SCHAY GÉZA, *Elméleti Fizikai Kémia*. Vol. II, partea VIII, Budapest, 1954.
16. I. CĂDARIU, *Curs de Chimie Fizică*. Partea I, Cluj, 1952.

CAPITOLUL IX

PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII

§ 9.1. FORMULAREA PRINCIPIULUI AL TREILEA AL TERMODINAMICII

S-a constatat, la măsurătorile efectuate la temperaturi joase, că diferența între căldura de reacție și afinitatea reacțiilor chimice este cu atît mai mică cu cît temperatura este mai joasă. Pe baza acestor măsurători s-a presupus că

$$\lim_{T\to 0} A = \lim_{T\to 0} \overline{Q}_p . \tag{9.1}$$

Relația (9.1) are drept consecință și o altă relație. Din ecuația lui Gibbs-Helmholtz

$$A = \overline{Q}_p + T\frac{\partial A}{\partial T},$$

pentru $\partial A/\partial T$ avem

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{A - \overline{Q}_p}{T} . \tag{9.2}$$

Să căutăm limita acestei expresii pentru $T \to 0$. Membrul al doilea din relația (9.2) este o expresie de tip 0/0. Folosind regula lui Bernoulli, găsim

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial A}{\partial T} = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T} - \frac{\partial \overline{Q}_p}{\partial T} \right),$$

de unde

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial \overline{Q}_p}{\partial T} = 0. \tag{9.3}$$

Pe lîngă relațiile (9.1) și (9.3) Nernst a presupus valabilitatea relației

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial A}{\partial T} = 0. \tag{9.4}$$

Pornind de la relaţia (9.4), ajungem la rezultate care sînt în concordanţă cu experienţa.

În cazul relaţiilor de mai sus am luat ca variabilă numai pe T. Celelalte mărimi (presiunea, numerele de moli etc.) au fost luate constante.

Relaţiile

$$\lim_{T\to 0} A = \lim_{T\to 0} \bar{Q}_p, \qquad \lim_{T\to 0} \frac{\partial A}{\partial T} = 0$$

reprezintă formularea matematică a principiului al treilea dat de Nernst.

Să dăm o interpretare geometrică acestor relaţii. În diagrama din figura 63 se dau curbele de reprezentare a funcţiilor $A(T)$ şi $\bar{Q}_p\,(T)$. Relaţiile de mai sus arată că aceste curbe, pentru $T \to 0$, tind spre acelaşi punct. Pe de altă parte, aceste curbe, pentru $T \to 0$, au o tangentă comună, paralelă cu axa T.

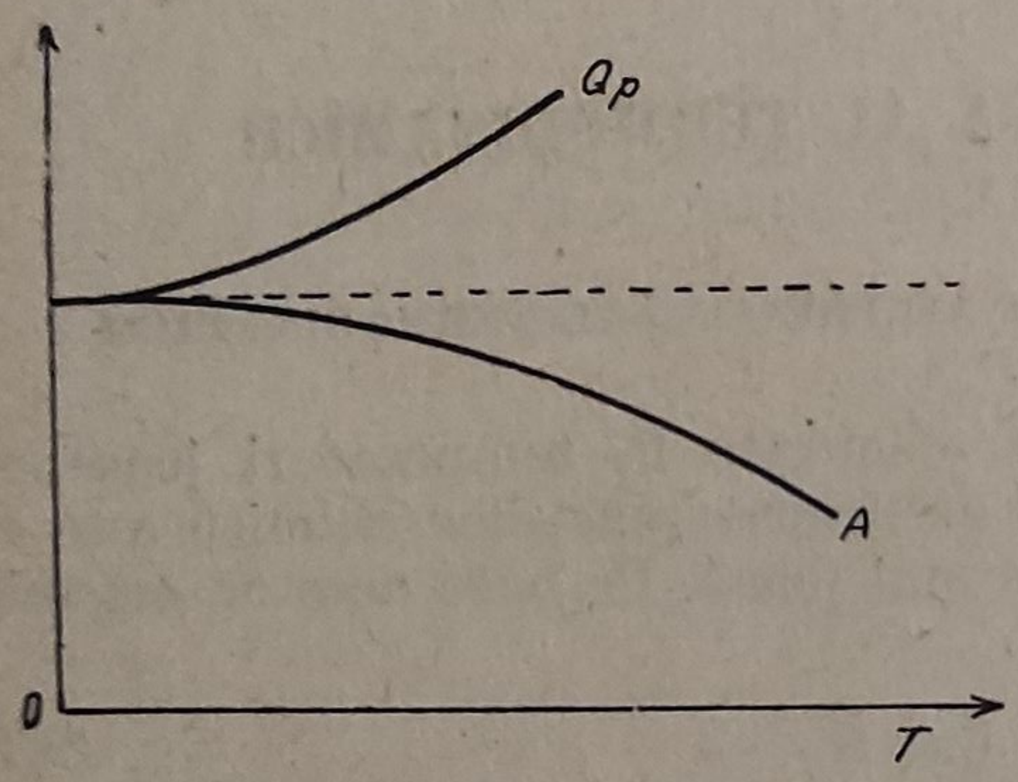


Fig. 63. — Situaţia relativă a curbelor $A(T)$ şi $\bar{Q}_p\,(T)$ pentru temperaturi în apropierea temperaturii de zero absolut.

Să presupunem că în apropierea punctului de zero absolut, A poate fi dat prin funcţia

$$A = c_0 + c_1 T^n + \ldots,$$

unde c_0, c_1 sînt constante, iar n este un număr pozitiv. În acest caz, pe baza ecuaţiei Gibbs-Helmholtz, găsim

$$\bar{Q}_p = c_0 - (n-1)\, c_1 T^n + \ldots$$

Deoarece n este întotdeauna mai mare decît 1, putem afirma că curbele de reprezentare a funcţiilor A şi $\bar{Q}_p$ sînt de o parte şi de alta a dreptei paralele cu axa T şi care determină un segment de mărimea c_0 pe axa A.

Planck a dat principiului al treilea o formulare mai generală, considerînd următoarea teoremă:

Limita funcţiei de entropie a corpurilor solide şi lichide pure pentru $T \to 0$ este egală cu zero. Această valoare limită este independentă de natura substanţei. După Planck avem deci

$$\lim_{T\to 0} S = 0. \tag{9.5}$$

Formularea dată de Planck este mai generală decît cea dată de Nernst, deoarece din principiul lui Planck rezultă principiul lui Nernst, dar din principiul lui Nernst nu rezultă principiul lui Planck. Să demonstrăm acest fapt.

Pentru afinitatea reacţiei chimice avem

$$A = \bar{Q}_p - T\,\Delta\bar{S}.$$

Din principiul lui Nernst rezultă deci că $\Delta\overline{S}$ tinde către zero dacă T tinde către temperatura de zero absolut. Ori $\Delta\overline{S}$ conţine valori pentru cel puţin două stări , sau două corpuri. Deci pe baza relaţiei

$$\lim_{T\to 0} \Delta\overline{S} = 0$$

nu pot fi trase concluzii asupra unui singur component pur. Prin urmare, din teorema lui Nernst nu rezultă teorema lui Planck.

Să arătăm în cele ce urmează că principiul lui Planck este mai general. Avînd în vedere relaţia

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,$$

din principiul lui Planck reiese imediat că pentru substanţe solide şi lichide pure avem

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Din ecuaţia

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right), \tag{9.6}$$

găsim deci relaţia

$$\lim_{T\to 0} G = \lim_{T\to 0} H. \tag{9.7}$$

După cum am arătat în cazul principiului Nernst, din relaţiile (9.6) şi (9.7) rezultă

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0,$$

sau

$$\lim_{T\to 0} C_p = 0.$$

Să presupunem că avem de a face cu un amestec. Pentru cazul unui amestec, entropia este suma entropiilor substanţelor pure şi a unui termen numit entropie de amestecare. Acest ultim termen are valoare finită. Din acest fapt rezultă că

$$\lim_{T\to 0} A = \lim_{T\to 0} \overline{Q}_p.$$

Dacă în cazul procesului atît substanţele iniţiale cît şi cele finale sînt substanţe pure, pe baza celor de mai sus, găsim

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial A}{\partial T} = 0.$$

Cu aceasta afirmaţia noastră este demonstrată.

§ 9.2. CONSECINȚELE TEOREMELOR LUI NERNST ȘI A LUI PLANCK, PENTRU REACȚII CHIMICE

A. Rezultate referitoare la funcțiile G, A^0. Ecuația lui Gibbs-Helmholtz,

$$G = H + T\frac{\partial G}{\partial T},$$

după cum am văzut, poate fi scrisă în forma

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}.$$

Integrînd această ecuație, între limitele T_0 și T găsim

$$\frac{G}{T} - \frac{G(T_0)}{T_0} = -\int_{T_0}^{T}\frac{H}{T^2}\,dT.$$

În loc de H să introducem expresia $H - H^0 + H^0$, unde H^0 este entalpia pentru temperatura T_0. În acest caz găsim

$$G = H(T_0) - T\int_{T_0}^{T}\frac{H - H^0}{T^2}\,dT + \left(\frac{G - H}{T}\right)_{T=T_0}.$$

Dacă T_0 tinde către zero avem

$$\lim_{T_0\to 0}\left(\frac{G - H}{T}\right) = 0$$

și

$$\lim_{T_0\to 0} H^0(T_0, p) = H_0.$$

Avînd în vedere aceste relații obținem

$$G = H_0 - T\int_0^T\frac{H - H_0}{T^2}\,dT. \tag{9.8}$$

Avînd în vedere că

$$H - H_0 = \int_0^T C_p\,dT,$$

ecuația (9.8) mai poate fi scrisă în forma

$$G(T) = H_0(T) - T\int_0^T\left(\frac{1}{T^2}\int_0^T C_p\,dT\right)dT. \tag{9.9}$$

Pentru afinitatea normală a reacțiilor care au loc între corpurile solide pure, dacă în decursul reacțiilor ajungem tot la compuși solizi puri, avem

$$A^0 = Q_p^0(T) + T\int_0^T\left(\frac{1}{T^2}\int_0^T \Delta\Sigma\nu C_p\,dT\right)dT. \tag{9.10}$$

B. **Integrarea primei ecuaţii a lui van't Hoff în cazul reacţiilor în faza de vapori.** În ecuaţia (4.7) în loc de ΔH^0 scriem Q_p^v (căldura de reacţie în faza de vapori) şi totodată Q_p^v se înlocuieşte cu $Q_p^v - Q_{p0}^v + Q_{p0}^v$, unde $Q_{p0}^v = Q_p^v(1,0)$. Astfel găsim

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = -\frac{Q_p^v - Q_{p0}^v}{RT^2} - \frac{Q_{p0}^v}{RT^2}.$$

Prin integrare găsim

$$\ln K_f = \frac{Q_{p0}^v}{RT} - \int_0^T \frac{Q_p^v - Q_{p0}^v}{RT^2} dT + I,$$

de unde

$$A_{\text{gaz}}^0 = RT \ln K_f = Q_{p0}^v - T\int_0^T \frac{Q_p^v - Q_{p0}^v}{T^2} dT + IRT. \qquad (9.11)$$

Se pune problema să determinăm constanta I.

Să presupunem că avem un sistem eterogen, care conţine componenţii A_i în stare solidă şi pură şi în plus o fază de vapori. Dacă faza de vapori este în echilibru cu fazele solide, potenţialele chimice respective au valori egale pentru cele două faze. Din acest fapt rezultă

$$A_{\text{gaz}} = A_{\text{solid}}.$$

Afinitatea reacţiei care decurge în faza de vapori este dată de relaţia (4.5). În această ecuaţie, deoarece presiunea totală a fazei de vapori este mică, fugacităţile pot fi înlocuite prin presiuni parţiale. Pe de altă parte, presiunile parţiale pot fi date cu ajutorul expresiei (5.9). Dacă se scriu expresiile presiunilor parţiale pentru componenţii A_i, folosind relaţiile (4.5) şi (9.11), obţinem

$$A_{\text{gaz}} = Q_{p0}^v - T\int_0^T \frac{Q_p^v - Q_{p0}^v}{T^2} dT + \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (Q_s^0)_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i (Q_s^0)_{A_i} -$$

$$- T\int_0^T \frac{dT}{T^2} \left\{ \left[\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (Q_s)_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i (Q_s)_{A_i} \right] - \left[\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (Q_s^0)_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i (Q_s^0)_{A_i} \right] \right\} +$$

$$+ RT \left[I - \left(\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i i_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i i_{A_i} \right) \right], \qquad (9.12)$$

unde Q_s^0 şi Q_s sînt căldurile de sublimare pentru temperaturile de 0^0K, respectiv T. Folosind legea lui Hess, găsim pentru căldura de reacţie în faza solidă

$$Q_p^s = Q_p^v + \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i (Q_s)_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i (Q_s)_{A_i}. \qquad (9.13)$$

Avînd în vedere relaţia (9.13), pe baza ecuaţiei (9.12), obţinem

$$A_{gaz} = A_{solid} = (Q_p^0)^s - T\int_0^T \frac{Q_p^s - (Q_p^0)^s}{T^2}\,dT + \\ + RT\left[I - \left(\sum_{i=k+1}^{r} \nu_i i_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i i_{A_i}\right)\right].$$

Am găsit astfel o expresie pentru afinitatea reacţiei în faza solidă. Dar în cele precedente am stabilit că pentru reacţii în care substanţele iniţiale şi finale sînt în stare pură şi solidă constanta de integrare are valoarea zero. De aici rezultă că :

$$I = \sum_{i=k+1}^{r} \nu_i i_{A_i} - \sum_{i=1}^{k} \nu_i i_{A_i}. \qquad (9.14)$$

Constantele de integrare calculate astfel sînt destul de apropiate de cele măsurate.

Menţionăm că determinarea experimentală a constantelor chimice este grea, deoarece necesită măsurători de capacităţi calorice la temperaturi foarte joase, atît pentru substanţa solidă cît şi pentru faza de vapori. Mai trebuie măsurate tensiunile de vapori ale substanţelor solide pentru temperaturi joase. Aceste mărimi însă sînt greu măsurabile, şi prin urmare constantele chimice nu pot fi măsurate cu destulă exactitate. În termodinamica statistică însă pot fi date aceste mărimi cu mare exactitate folosind date spectroscopice.

§ 9.3. DETERMINAREA VALORILOR ABSOLUTE ALE ENTROPIEI

În tabelele termodinamice sînt trecute valorile absolute ale entropiei, calculate pe baza principiului lui Planck. Aceste mărimi de obicei se dau pentru presiunea de 1 atm şi temperatura de 25°C. Să arătăm cum se calculează aceste valori. Pentru un corp solid pur entropia în apropierea temperaturii de zero absolut este zero. Să mărim temperatura corpului, începînd din apropierea temperaturii de zero absolut. Dacă substanţa, la temperatura de 298°K şi presiunea de 1 atm, este în stare solidă, entropia ei va fi dată de expresia

$$S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p^s}{T}\,dT.$$

Dacă substanţa la temperatura de 298°K este în stare lichidă, se procedează în felul următor : se calculează variaţia de entropie care are loc cînd temperatura corpului se măreşte din apropierea temperaturii de zero absolut pînă la punctul de topire. La această temperatură (T_t), substanţa care primeşte energie prin efect termic, trece din starea solidă în stare lichidă. Lichidul care are temperatura corespunzătoare punctului

de topire se încălzește de la temperatura de topire pînă la temperatura 298°K. Entropia lichidului este dată deci de expresia

$$S^l_{298} = \int_0^{T_t} \frac{C_p^s}{T}\, dT + \frac{Q_t}{T_t} + \int_{T_t}^{298} \frac{C_p^l}{T}\, dT.$$

Dacă la 25°C substanța se află în stare gazoasă, pornim tot din apropierea temperaturii de zero absolut. Încălzim substanța pînă la temperatura

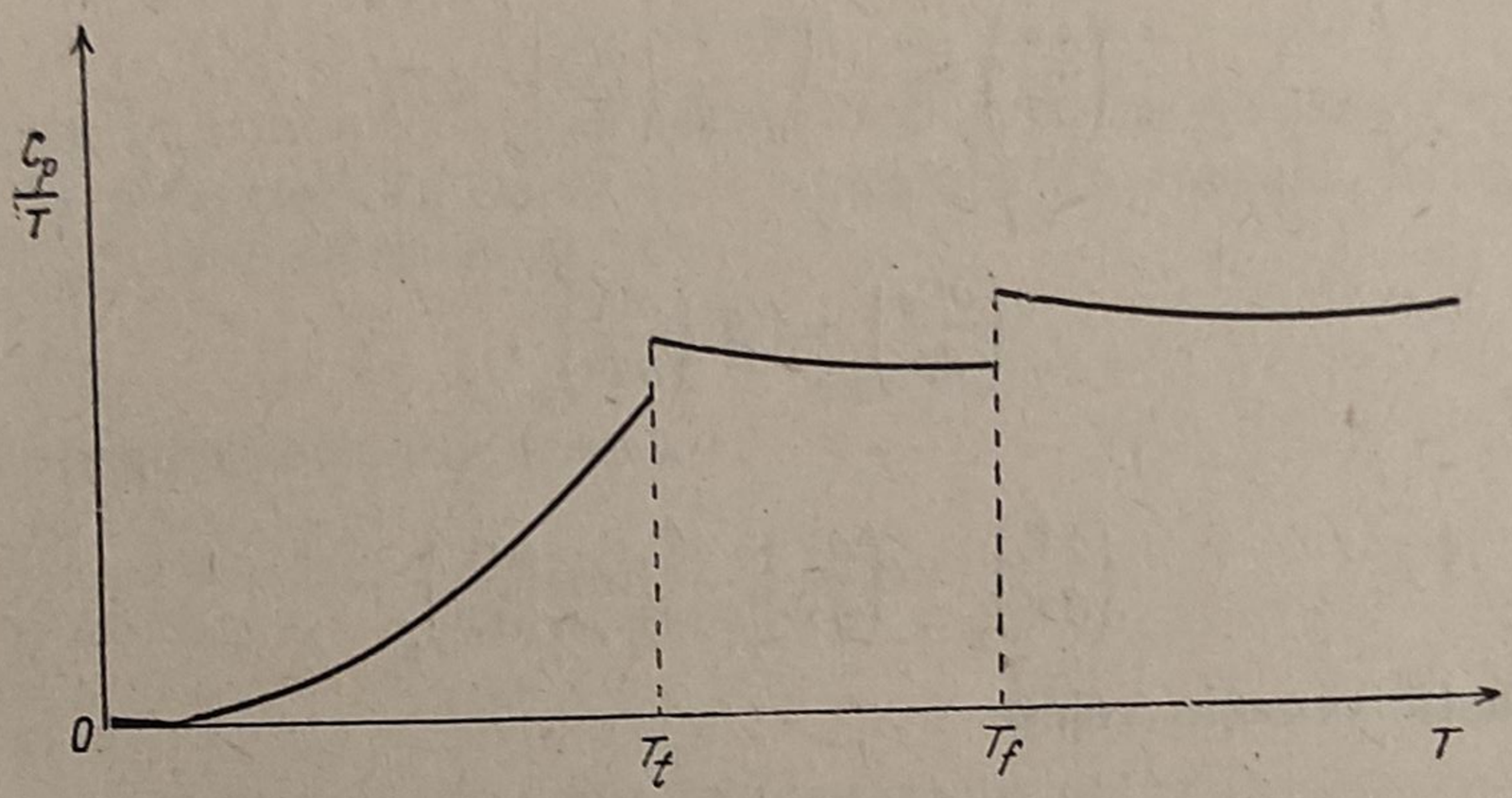


Fig. 64. — Dependența lui C_p/T de temperatură.

aparținînd punctului de topire. La punctul de topire substanța trece în starea lichidă. Lichidul se încălzește pînă la temperatura punctului de fierbere, la care se evaporează. Vaporii formați se încălzesc pînă la temperatura de 298°K. Entropia substanței va fi dată deci de expresia

$$S^g_{298} = \int_0^{T_t} \frac{C_p^s}{T}\, dT + \frac{Q_t}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^l}{T}\, dT + \frac{Q_v}{T_f} + \int_{T_f}^{298} \frac{C_p^g}{T}\, dT.$$

Procedeului urmat îi poate fi dată următoarea interpretare geometrică. Reprezentînd funcția C_v/T, care este o funcție de temperatură, valoarea entropiei pentru 298°K este dată de mărimea suprafeței de sub curbă între limitele 0° — 298°K, și la această valoare se mai adaugă variațiile de entropie care au loc la temperaturile de transformare în procesele de transformări de fază (fig. 64).

§ 9.4. ALTE CONSECINȚE ALE PRINCIPIULUI LUI PLANCK

Am arătat că pentru o substanță solidă

$$S\,(p,\ T) = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT. \qquad (9.15)$$

Deoarece

$$dG = -S\,dT + V dp,$$

avem

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Avînd în vedere expresia (9.15) a lui S, găsim

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\int_0^T \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dT.$$

Deoarece

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p,$$

găsim

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Din această ecuație reiese

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0. \tag{9.16}$$

Avînd în vedere relația (3.9) obținem

$$\lim_{T\to 0} C_V = \lim_{T\to 0} C_p.$$

Dacă se ține constant volumul, în mod cu totul asemănător găsim

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Formulele de mai sus pot fi deduse și pe cale cu totul generală. Schimbul de energie pentru un proces care are loc la temperatură constantă este dat de o expresie de forma

$$K_1 dw_1 + K_2\,dw_2 + \ldots + p dV.$$

Din ecuația Gibbs-Helmholtz rezultă că schimbul de energie prin efect termic va fi dat de

$$k_1 dw_1 + k_2 dw_2 + \ldots + \left(p - \frac{\partial p}{\partial T}\,T\right) dV.$$

Deoarece $w_1, w_2, \ldots, V$ sînt parametri independenți, avem relațiile

$$K_n - k_n = T\,\frac{\partial K_n}{\partial T}.$$

Din aceste relații rezultă ecuațiile

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial K_n}{\partial T}\right)=0, \qquad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial k_n}{\partial T}\right)=0. \tag{9.17}$$

Exemple: lucrul efectuat la mărirea suprafeței lichidului este $\gamma\, d\mathcal{S}$, deci în acest caz $K=\gamma$ și $w=\mathcal{S}$. Din ecuațiile generale (9.17) rezultă deci

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{S}}=0.$$

Dacă se pun în contact două metale diferite, între metale va apare o diferență de potențial $\overline{V}$. Dacă prin suprafața de contact trece sarcina electrică de, lucrul efectuat va fi

$$\overline{V}\, de.$$

Avem deci pentru acest caz relația

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)=0.$$

§ 9.5. PROBLEMA ATINGERII TEMPERATURII DE ZERO ABSOLUT

Principiul al treilea al termodinamicii cuprinde două teoreme. Una este teorema lui Planck, iar cealaltă se referă la imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut și poate fi formulată astfel:

Nu există nici un proces fizic sau chimic în decursul căruia ar putea fi atinsă temperatura de zero absolut.

Ne putem apropia oricît de mult de temperatura de zero absolut dar această temperatură nu poate fi atinsă. Acest principiu trebuie completat prin următoarele: *Temperatura absolută poate avea numai valori pozitive.*

Această teoremă este independentă, nu poate fi dedusă din alte teoreme. Ea rezultă în unele cazuri particulare și din alte teoreme, însă faptul că în unele cazuri se arată valabilitatea acestei teoreme nu poate fi considerat ca o demonstrație generală.

Relația (2.44) ne dă randamentul pentru o mașină frigoriferă care funcționează printr-un ciclu Carnot. Pentru acest randament avem

$$-\lim_{T\to 0}\frac{W}{Q_2}=\infty.$$

Deci transportul mișcării termice de la rezervorul avînd temperatura de zero absolut la un rezervor cu temperatură finită ar necesita un lucru mecanic de valoare infinită.

Deci, prin schimburi de energii finite nu poate fi atinsă temperatura de zero absolut.

Menționăm încă o dată însă faptul că demonstația de mai sus este o demonstrație pentru un singur caz particular, deci demonstrația nu poate fi considerată ca fiind generală.

În practică, pentru a atinge temperaturi joase se folosesc procese adiabatice, în cadrul cărora în interiorul sistemului mișcarea termică se transformă într-o altă formă de mișcare.

Dacă în interiorul sistemului are loc transformarea mișcării termice în mișcare mecanică, pentru procese adiabatice ($dS = 0$) avem

$$\frac{C_V}{T}\,dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = 0,$$

$$\frac{C_p}{T}\,dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = 0.$$

Din aceste ecuații rezultă

$$dT = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V}\,dV, \qquad dT = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}\,dp.$$

Dacă temperatura de zero absolut nu poate fi atinsă, în apropierea lui zero absolut trebuie să avem

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = 0, \qquad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = 0.$$

Pentru ca aceste relații să aibă loc, avînd în vedere că după măsurători în apropierea temperaturii de zero absolut

$$C_V = C_p = a\,T^3,$$

trebuie să avem pentru temperaturi în apropierea lui zero absolut

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = b\,T^3, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c\,T^3.$$

a, b, c, fiind niște constante.

În cazul demagnetizării adiabatice, avînd în vedere relația (3.50) pentru temperaturi foarte mici trebuie să avem

$$\frac{d\left(\frac{1}{\mu}\right)}{dT} = g\,T^3,$$

de unde, dacă se presupune că la temperatura de zero absolut μ are o valoare finită diferită de zero, avem

$$\mu = \mu_0 + h\,T^4.$$

În ecuațiile de mai sus g și h sînt constante.

Observații. *a*) Folosind principiul lui Planck, Șt. Procopiu a ajuns la o relație care se verifică la multe substanțe. Această relație are forma

$$Q_t = T_t \left(C_p^l - C_p^s\right),$$

unde Q_t este efectul termic de topire, T_t temperatura corespunzătoare punctului de topire, C_p^l, C_p^s căldurile molare pentru lichid, respectiv solid. Din relație rezultă că la temperatura corespunzătoare punctului de topire, căldura molară a lichidului este întotdeauna mai mare decît a substanței în stare solidă. Acest fapt este confirmat de experiențe.

b) La relația (9.7) se poate ajunge și pornind de la relația $G = H - TS$. Folosim relația

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Deoarece C_p pentru o fază stabilă are întotdeauna valoare pozitivă, din această ecuație rezultă că S este o funcție monoton crescătoare de temperatură (pentru presiune constantă). Pentru temperaturi ordinare, entropia are o valoare finită, prin urmare putem să spunem același lucru despre entropie în apropierea temperaturii de zero absolut. Dacă $\lim_{T \to 0} S$ are o valoare finită, din ecuația $G = H - TS$ rezultă imediat valabilitatea ecuației (9.7).

BIBLIOGRAFIE

1. T. W. Richards, Zs. phys. Chem., **42**, 129 (1902).
2. W. Nernst, Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik Klasse 1, 1906.
3. M. Planck, Berl. Ber., **45**, 5 (1912).
4. G. N. Lewis-G. E. Gibson, Phys. Rev. (2), **15**, 523 (1920).
5. — Journ. Amer, Chem. Soc., **39**, 2354 (1917); **42**, 1529 (1920).
6. W. Jankowsky, Zs. f. Elektrochem., **26**, 385 (1920).
7. Fr. A. Henglein, Zs. f. anorg. Chem., **114**, *3*, 234 (1920).
8. W. Nernst, Berl. Ber., *40—47*, 754 (1920).
9. M. Planck, Berl. Ber., *6/8*, 167 (1921).
10. H. Mache, Zs. f. Phys., **5**, 363 (1921).
11. A. Eucken, *Der Nernstsche Wärmesatz*, Erg. der Ex. Naturwiss., Vol. 1, Berlin, 1922, p. 120—164.
12. M. Planck, Zs. f. Phys., **14**, *2*, 150 (1923).
13. A. Eucken, Zs. f. Phys., **31**, 224 (1925); **32**, 150 (1925).
14. J. E. Verschaffelt, Journ. chim. Phys., **23**, 238 (1926).
15. A. Schidlof, C. R. Séance Soc. de Phys. de Genève, **43**, 79 (1926).
16. W. Nernst, *Die theoretischen und experimentallen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*. Halle, 1921.
17. G. N. Lewis-M. Randall, *Thermodynamik*, Wien, 1927.
18. K. Bennewitz, *Der Nernstsche Wärmesatz. Handb. d. Phys.*, Vol. IX, Berlin, 1926, p. 141.
19. G. N. Lewis, Zs. f. phys. Chem., **130**, 532 (1927).
20. A. Simon, Zs. f. Phys., **41**, 806 (1927).
21. N. Kolossowski, Journ. chim. Phys., **24**, 621 (1927).
22. J. E. Verschaffelt, Phil. Mag. (7), **4**, 335 (1927); **4**, 257 (1927).

23. R. D. KLEEMAN, Journ. Phys. Chem., **31**, 747, 937 (1927); Science, **68**, 235 (1928); **67**, 420 (1928).
24. FRENKEL, Zs. d. Phys., **49**, 31 (1928).
25. J. E. VERSCHAFFELT, Phil. Mag. (7), **5**, 668 (1928).
26. K. HERZFELD, *Nernstsche Wärmesatz. Handb. d. Exp. Phys.*, Vol.8, Berlin, 1928, p. 723—747.
27. A. EUCKEN, Phys. Zs., 31, *8*, 361 (1930); 30, *22*, 818 (1929).
28. — Phys. Rev. (2), **35**, 121 şi 210 (1930).
29. RAWLINS, Zs. f. Phys., **58**, 830 (1929).
30. H. MACHE, Phil. Mag (7), **10**, 931 (1930).
31. H. SCHMOLKE, Berl. Ber., *33*, 780 (1931).
32. J. E. VERSCHAFFELT, Naturw. Tijdschr., **15**, 33 (1933).
33. BRUNNER, Zs. f. Phys., **100**, 584 (1936).
34. E. D. EASTMAN, Chem. Revs. **18**, 257 (1936).
35. L. PAULING - E. D. EASTMAN, J. chem. Phys., **4**, 393 (1936).
36. P. DEBYE, Verh. d. D. phys. Ges. (3), **18**, *3*, 224, 1937.
37. V. NJEGOVAN, Atti X. Congr. inst. Chim. Roma, **2**, 380 (1938).
38. ŞT. PROCOPIU, *Termodinamica*. Iaşi, 1948.
39. М. Х. КАРАПЕТИАНЦ, *Химическая термодинамика*. Москва-Ленинград, 1953.
40. Н. И. БЕЛОКОНЬ, *Термодинамика*. Москва-Ленинград, 1954.
41. П. Г. СТРЕЛКОВ, Э. С. ИТКЕВИЧ, В. Н. КОСТРЮКОВ, Г. Г. МИРСКАЯ, ЖФН, **XXVIII**, *4*, 645 (1954).

CAPITOLUL X

TERMODINAMICA RELATIVISTĂ

§ 10.1. FORMULE DE TRANSFORMARE PENTRU PARAMETRII DE STARE

Toate relațiile stabilite în cele precedente sînt valabile pentru un sistem $\overline{K}$, în care corpul sau sistemul termodinamic este în repaos. Teoria relativității restrînse afirmă că toate legile fizicii sînt invariante față de transformările lui Lorentz, care fac legătura între două sisteme de referință: unul — sistemul K — este în repaos relativ, iar celălalt — sistemul $\overline{K}$ — este legat de corpul care se mișcă cu viteză constantă într-o direcție bine determinată, de exemplu în direcția axei x. Această afirmație este generală deci trebuie să fie valabilă și în cazul ecuațiilor termodinamicii.

În acest punct, folosind faptul că ecuațiile termodinamicii au aceeași formă într-un sistem în repaos și într-un sistem în mișcare rectilinie și uniformă, legat de corp, să stabilim ecuațiile de transformare pentru mărimile termodinamicii.

A. Entropia. Entropia sistemului este un invariant, deoarece pentru a da sistemului viteza v nu este necesar un efect termic. Deci procesul prin care sistemul capătă viteza v, dacă accelerația este foarte mică, este un proces cvasistatic reversibil și adiabatic; procesul are deci loc fără variație de entropie

$$S = S_0.$$

Din acest fapt reiese imediat că principiul al treilea (în formularea lui Planck) este invariant față de transformarea lui Lorentz.

B. Volumul. Să presupunem că corpul are forma din figura 65. Fie a^0, b^0, c^0 laturile paralele cu axele x, y și z. În sistemul K, pentru lungimea laturilor avem

$$a = a^0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \qquad b = b^0, \qquad c = c^0.$$

Din aceste ecuații, obținem

$$abc = a_0 b_0 c_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\ , \quad \text{sau} \quad V = V_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\ .$$

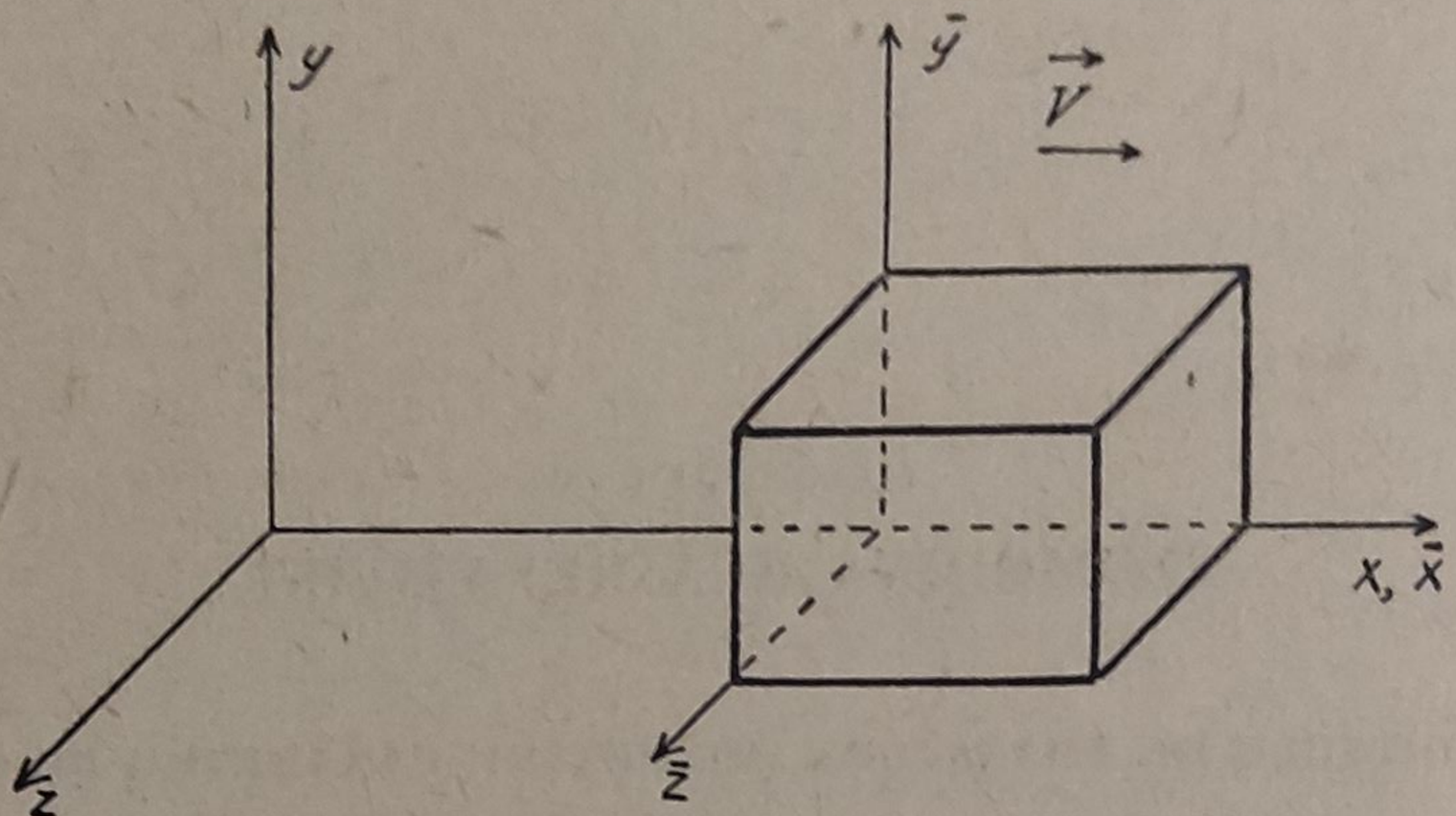


Fig. 65. — Poziția relativă a sistemelor de referință K și $\bar{K}$ (legat de sistemul termodinamic).

C. **Presiunea.** Presiunea este un invariant deci

$$p = p^0.$$

Acest fapt se poate justifica prin următoarele. Să presupunem că corpul, avînd forma din figura 65, se află într-un mediu, care exercită asupra lui o presiune constantă. Să presupunem, de asemenea, că forța exercitată asupra feței, a cărei normală este axa x, are valoarea absolută f_x (această forță este dirijată în direcția axei x). Să notăm cu f_y, respectiv f_z forțele referitoare la fețele cu normala y, respectiv z (aceste forțe sînt dirijate în direcția axei y, respectiv z). Pentru transformarea acestor mărimi avem

$$f_z = f_z^0 \frac{1}{\beta},\ f_y = f_y^0 \frac{1}{\beta}\ ,\ f_x = f_x^0;\ \text{cu}\ \beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\ .$$

Dar pentru suprafața celor trei fețe avem

$$S_x = b\,c = b^0\,c^0 = S_x^0\ , \qquad S_y = ac = \frac{a^0\,c^0}{\beta} = \frac{S_y^0}{\beta}\ ,$$

$$S_z = ab = \frac{a^0\,b^0}{\beta} = \frac{S_z^0}{\beta}\ .$$

Avînd în vedere că presiunea este forța raportată la o unitate de suprafață găsim

$$p = p_0.$$

D. Entalpia. Energia internă. În teoria relativității pentru tensorul de energie-impuls avem

$$T_{ik} = \left(\mu_0 + \frac{p}{c^2}\right) u_i\, u_k + p\, d_{ik},$$

unde $u_1 = \beta\, v$, $u_2 = 0$, $u_3 = 0$, $u_4 = \beta\, i\, c$.

T_{14}, T_{24}, T_{34} ne dau vectorul de densitate a cantității de mișcare pentru sistemul K. Dacă componenții acestui vector sînt g_i, avem

$$T_{i4} = ic\, g_i, \qquad i = 1,2,3.$$

Componentul T_{44} ne dă densitatea de energie, deoarece $T_{44} = -\rho_U$. Pentru vectorul de densitate a cantității de mișcare avem deci

$$g_1 = \frac{v}{c^2}\,\beta^2\,(\rho_U^0 + p^0), \qquad g_2 = 0, \qquad g_3 = 0,$$

iar pentru densitatea de energie

$$\rho_U = \beta^2\left(\rho_U^0 + p^0\,\frac{v^2}{c^2}\right).$$

ρ_U^0 este egal cu $\mu_0\, c^2$.

Folosind aceste expresii, se poate da vectorul de cantitate de mișcare și energia internă pentru corpul în mișcare prin integrarea celor două părți din ecuație. Avînd în vedere că funcțiile de integrat sînt constante, la integrare cele două părți ale ecuațiilor trebuie multiplicate cu V_0/β. Ajungem la rezultatele

$$G_1 = \frac{v}{c^2}\,\beta\,(U^0 + p^0\,V^0), \quad G_2 = 0, \quad G_3 = 0, \quad U = \beta\left(U^0 + \frac{v^2}{c^2}\,p^0\,V^0\right). \tag{10.1}$$

Ecuația a patra (10.1) ne dă tocmai ecuația de transformare pentru *energia internă*.

Pentru a găsi formula referitoare la entalpie, să adunăm la cei doi membri ai ecuației a patra (10.1) mărimea

$$p\,V = p^0 V^0/\beta.$$

Dacă se ia în considerare că

$$\frac{v^2}{c^2} + \frac{1}{\beta^2} = 1,$$

găsim

$$U + pV = \beta\,(U^0 + p^0\,V^0),$$

sau

$$H = \beta\,H^0. \tag{10.2}$$

Această formulă este formula de transformare referitoare la *entalpie*.

E. Schimbul de energie prin efect mecanic. Folosind ecuația (10.2), ecuațiile referitoare la cantitatea de mișcare pot fi scrise în forma

$$G_1 = \frac{v}{c^2} H, \qquad G_2 = 0, \qquad G_3 = 0.$$

Este foarte surprinzător faptul că în prima ecuație figurează masa corespunzătoare entalpiei și nu energiei interne. Acest fapt înseamnă că pentru a menține viteza corpului constantă, este nevoie de un efect mecanic, chiar și în cazul cînd energia internă a corpului nu variază. Forța necesară pentru a menține viteza constantă este

$$F_1 = \frac{dG_1}{dt}, \qquad F_2 = 0, \qquad F_3 = 0.$$

Schimbul de energie prin efect mecanic, datorit acestei forțe este

$$\frac{dG_1}{dt} dx_1 = \frac{dG_1}{dt} v\, dt = v\, dG_1.$$

Prin urmare schimbul de energie prin efect mecanic (lucrul mecanic) este dat de ecuația

$$\delta A = -p\, dV + v\, dG_1 = -p\, dV + \frac{v^2}{c^2} d(U + pV).$$

Se vede, că această expresie diferă de expresia referitoare la sistemul de referință $\overline{K}$:

$$A^0 = -p^0 dV^0.$$

F. Schimbul de energie prin efect termic. Pentru a da expresia schimbului de energie prin efect termic trebuie să avem în vedere următoarele:

a) $$\delta Q^0 = dU^0 + p^0 dV^0, \tag{10.3}$$

b) ecuația care exprimă principiul întîi al termodinamicii trebuie să fie invariantă față de transformarea lui Lorentz. Deci pentru sistemul K trebuie să avem

$$\delta Q = dU - \delta A. \tag{10.4}$$

Pentru dU avem

$$dU = \beta\, d\left(U^0 + \frac{v^2}{c^2} p^0 V^0\right), \tag{10.5}$$

iar pentru δA,

$$\delta A = -\frac{1}{\beta} p^0 d\, V^0 + \frac{v^2}{c^2} \beta\, d(U^0 + p^0 V^0). \tag{10.6}$$

Înlocuind aceste expresii în ecuația (10.4), găsim

$$\frac{1}{\beta}(dU^0 - p^0 dV^0) = \delta Q,$$

de unde, pe baza ecuației (10.3), avem

$$\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\,\delta Q^0 = \delta Q. \tag{10.7}$$

G. **Temperatura.** Deoarece $\delta Q = T\,dS$ și $\delta Q^0 = T^0 dS^0$, pe baza formulei de transformare (10.7) și avînd în vedere că entropia este un invariant, trebuie să avem

$$T = \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\,T^0.$$

§ 10.2. RADIAȚIA TERMICĂ

Pentru radiația termică am stabilit următoarele ecuații de bază

$$U^0 = aV^0\,T_0^4, \qquad p^0 = \frac{1}{3}\,a\,T_0^4. \tag{10.8}$$

Aceste ecuații au fost date pentru cazul cînd sistemul este în repaos față de sistemul de referință. Să stabilim vectorul de cantitate de mișcare și energia internă pentru un sistem care este în repaos, presupunînd că sistemul se mișcă față de acest sistem cu viteza v în direcția axei x. Folosind formulele (10.1) și (10.8) găsim

$$U = \frac{aV_0T_0^4 + \frac{1}{3}\,aT_0^4\,\frac{v^2}{c^2}\,V_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = U^0\,\frac{1+\frac{1}{3}\,\frac{v^2}{c^2}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$

$$\vec{G} = \frac{aV_0T_0^4 + \frac{1}{3}\,aV_0T_0^4}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\,\frac{\vec{v}}{c^2} = \frac{4}{3}\,\frac{U^0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cdot\frac{\vec{v}}{c^2}.$$

BIBLIOGRAFIE

1. J. Ishiwara, Science Rep. Tohoku Univ., **3**, 321 (1914).
2. Th. de Donder, C. R., Acad. Sci., Paris, **187**, 28 (1928).
3. R. C. Tolman, Phys. Rev. (2) **35**, 875, 896 și 904 (1930); **39**, 320 (1932).
4. — Proc. Nat. Acad. Amer., **14**, 268 (1928).
5. A. Mércier, C. R. Soc. de Phys. de Genève, **52**, 112 (1935).
6. D. Dantzig, Proc. Amsterdam, **42**, 601 (1939); Physica **6**, 673 (1939).
7. C. Eckart, Phys. Rev. (2), **58**, 919 (1940).
8. P. G. Bergmann, Phys. Rev. (2), **59**, 928 (1941).
9. K. Novobátzky, *Relativitáselmélet*. Budapest, 1951.
10. R. C. Tolman, *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*. Oxford-Londra, 1947.

CAPITOLUL XI

FLUCTUAŢII

§ 11.1. RELAŢIA DINTRE ENTROPIE ŞI PROBABILITATEA TERMODINAMICĂ

Am arătat în capitolul II precedent că într-un sistem care are volum şi energie internă constantă, în procesul de stabilire a echilibrului, entropia creşte şi în starea de echilibru atinge o valoare maximă.

Să introducem noţiunea de probabilitate termodinamică. Probabilitatea unei stări bine determinate ne dă probabilitatea de a găsi sistemul tocmai în starea studiată. Fiecărei stări îi corespunde o probabilitate bine determinată. În decursul proceselor care au loc în sistem, sistemul trece dintr-o stare cu probabilitate mai mică într-o stare cu probabilitate mai mare. În starea de echilibru probabilitatea termodinamică va avea o valoare maximă.

Din cele precedente reiese că trebuie să existe o legătură strînsă între probabilitatea termodinamică W şi entropia sistemului cu V şi U constanţi. Această dependenţă poate fi dată printr-o relaţie funcţională:

$$S = S(W).$$

Am spus mai sus că dacă W este mai mare, putem spune acelaşi lucru despre S. Deci funcţia S este o funcţie monoton crescătoare de variabilă W.

Să presupunem că sistemul conţine două corpuri în echilibru. Unul din aceste corpuri se află în starea cu entropia S_1 şi probabilitatea termodinamică W_1. Celălalt corp al sistemului se află în starea cu entropia S_2 şi probabilitatea termodinamică W_2. Entropia sistemului va fi

$$S = S_1 + S_2,$$

iar probabilitatea pentru sistemul format din două corpuri va fi

$$W = W_1 W_2.$$

Deoarece S este o funcţie de W, trebuie să avem ecuaţia

$$S(W_1 W_2) = S(W_1) + S(W_2).$$

Am găsit deci pentru funcţia $S(W)$ o ecuaţie funcţională. Pentru a rezolva această ecuaţie, să derivăm ambele părţi în raport cu W_1, respectiv W_2. Găsim

$$S'(W_1) = \frac{dS}{dW} \cdot W_2 \,.$$

$$S'(W_2) = \frac{dS}{dW} \cdot W_1 \,.$$

Din aceste ecuaţii rezultă

$$S'(W_1) \cdot W_1 = S'(W_2) \cdot W_2 = k,$$

de unde

$$S = k \ln W.$$

k este constanta lui Boltzmann.

§ 11.2. FLUCTUAŢII

Mai sus ne-am ocupat de starea cea mai probabilă, starea de echilibru. Pe lîngă starea de echilibru, căreia îi corespunde probabilitatea maximă, este posibilitatea realizării altor stări. Practica ne arată că există „fluctuaţii", variaţii de stare, „oscilaţii", în jurul punctului de echilibru. Aceste fluctuaţii se datoresc mişcării moleculare interne a sistemului. În cadrul termodinamicii fenomenologice pot fi studiate numai fluctuaţiile care au loc pentru corpul întreg. Aceste fluctuaţii se manifestă prin variaţia parametrilor de stare în jurul unor valori medii.

În cele ce urmează vom enumera cîteva noţiuni şi relaţii de bază din mecanica statistică.

Să considerăm o mărime L. Dacă L poate avea valorile L_i şi probabilitatea acestor stări este w_i, valoarea medie a mărimii respective este

$$\overline{L} = \sum L_i w_i,$$

dacă

$$w_1 + w_2 + w_3 + \ldots + w_i + \ldots = 1.$$

Dacă mărimea L variază în mod continuu, de exemplu L este o funcţie de un singur parametru x, $L = L(x)$, atunci probabilitatea ca funcţia să ia valori corespunzătoare valorilor x din intervalul $(x,\ x + dx)$ va fi

$$dw = f(L)\, dx,$$

dacă

$$\int f(L) dx = 1.$$

Pentru valoarea medie a lui L avem

$$\overline{L} = \int L f(L)\, dx.$$

Media aritmetică a diferențelor $L-\bar{L}$ este zero. Din acest motiv pentru a caracteriza sistemul în fluctuație se folosește fluctuația pătratică, adică valoarea medie a lui $(L-\bar{L})^2$. Pentru valoarea medie avem

$$\overline{(\Delta L)^2} = \overline{(L-\bar{L})^2} = \overline{L^2 - 2L\bar{L} + \bar{L}^2} = \overline{L^2} - 2\,\overline{L\bar{L}} + \bar{L}^2 = \overline{L^2} - \bar{L}^2.$$

Este evident că pentru ca fluctuația să fie mică, trebuie ca abaterile mari de la $\bar{L}$ să fie puțin probabile, adică să se producă suficient de rar. Prin urmare mărimea $\sqrt{\overline{(\Delta L)^2}}$ poate caracteriza abaterea lui L de la valoarea medie. Dacă $\sqrt{\overline{(\Delta L)^2}}$ este mic, valoarea mărimii L va fi tot timpul apropiată de valoarea ei medie. Eroarea relativă pe care o facem, dacă pentru L se ia valoarea medie $\bar{L}$, poate fi evaluată cu ajutorul expresiei

$$d_L = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta L)^2}}}{L}.$$

Această mărime poartă denumirea de fluctuație relativă.

§ 11.3. TEORIA FLUCTUAȚIILOR

Am văzut că în starea de echilibru valoarea entropiei unui sistem cu V și U constanți este maximă.

Să presupunem că entropia sistemului depinde de variabilele x_i, $i=1,2,\ldots,n$. Probabilitatea ca sistemul să se afle în starea în care parametrii de stare au valori cuprinse între x_i și $x_i + dx_i$ este dată de expresia

$$w\,dx_1\,dx_2 \ldots dx_n = \text{const.}\,\exp\left(\frac{S}{k}\right) dx_1\,dx_2 \ldots dx_n.$$

Fie S_0 valoarea entropiei în starea de echilibru. Deoarece în starea de echilibru S are o valoare maximă, diferența $S-S_0$, la fluctuații mici, poate fi dată în felul următor:

$$\frac{1}{k}(S - S_0) = -\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k + \ldots,$$

unde

$$S_{ik} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_k}\right)_0 k^{-1}, \qquad X_i = x_i - x_i^0,$$

x_i^0 fiind valorile parametrilor de stare independenți în starea de echilibru. Prin urmare funcția w poate fi dată în forma

$$w = A \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right).$$

Pentru a determina pe A ne folosim de faptul că integrala lui w trebuie să fie 1, pentru cazul cînd integrala definită se ia pentru toate valorile posibile ale mărimilor x_i. Deoarece în cazul fluctuațiilor au loc oscilații în ambele direcții, X_i poate varia în intervalul $(-\infty, +\infty)$. Avem deci

$$A\int_{-\infty}^{\infty}\dots\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}S_{ik}X_iX_k\right)dX_1\dots dX_n=1.$$

Deoarece expresia de la exponent are întotdeauna valoare negativă, printr-o transformare ortogonală putem ajunge la expresia

$$S_{ik}X_iX_k=X_i'^2.$$

Ecuațiile de transformare sînt ecuații liniare,

$$X_i=a_{ik}X_k'.$$

Coeficienții a_{ik} pot fi determinați în felul următor: trebuie să avem

$$S_{ik}X_iX_k=X_i'X_k'd_{ik},\text{ unde }d_{ik}\begin{cases}=1,\text{ pentru }i=k,\\=0,\text{ pentru }i\neq k.\end{cases}$$

Să punem

$$X_i=a_{il}X_l',\qquad X_k=a_{km}X_m'.$$

Dacă înlocuim aceste expresii în ecuația de mai sus găsim

$$S_{ik}a_{il}a_{km}X_l'X_m'=X_l'X_m'd_{lm},$$

de unde

$$S_{ik}a_{il}a_{km}=d_{lm}. \tag{11.1}$$

Am găsit deci n^2 ecuații pentru n^2 necunoscute. Din aceste ecuații pot fi determinați coeficienții a_{ik}.

Dacă valoarea determinantului $|S_{ik}|$ este s, iar valoarea determinantului $|a_{ik}|$ este a, pe baza ecuațiilor (11.1) avem

$$s\,a^2=1.$$

Să trecem la calcularea constantei A. Avînd în vedere că

$$\frac{\partial(X_1,X_2,\dots,X_n)}{\partial(X_1',X_2',\dots,X_n')}=a,$$

ecuația referitoare la mărimea A poate fi scrisă în forma

$$A\,a\int_{-\infty}^{\infty}\dots\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{1}{2}X_i'^2\right)dX_1'\dots dX_n'=1.$$

Integrala poate fi descompusă într-un produs de n integrale, dintre care fiecare are valoarea

$$(2\pi)^{\frac{1}{2}}.$$

Avînd în vedere acest fapt, pentru A găsim

$$A = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{s}.$$

Putem scrie deci pentru w

$$w = \frac{\sqrt{s}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right).$$

În cele ce urmează vom deduce relații referitoare la sistemul care efectuează fluctuații.

Să introducem prin definiție mărimile

$$Y_i = -\frac{\partial S}{\partial X_i} = k S_{ik} X_k.$$

Să calculăm valoarea medie a produsului $X_i Y_k$. Această valoare medie va fi dată de integrala

$$\overline{X_i Y_k} = k \frac{\sqrt{s}}{(2\pi)^{n/2}} \int \ldots \int X_i S_{kl} X_l \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right) dX_1 \ldots dX_n. \quad (11.2)$$

Pentru a calcula această integrală să luăm în considerare că

$$\overline{X}_i = 0 = \frac{\sqrt{s}}{(2\pi)^{n/2}} \int \ldots \int X_i \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right) dX_1 \ldots dX_n. \quad (11.3)$$

Dacă se ia derivata parțială a ambelor părți ale ecuației (11.3) în raport cu x_i^0, obținem

$$0 = -\int \ldots \int \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right) dX_1 \ldots dX_n +$$

$$+ \int \ldots \int S_{ik} X_i X_k \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right) dX_1 \ldots dX_n.$$

Deoarece prima integrală are valoarea $1/A$ avem

$$\int \ldots \int S_{ik} X_i X_k \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right) dX_1 \ldots dX_n = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{s}}.$$

Dacă se ia în ecuația (11.3) derivata ambelor părți în raport cu x_k^0, obținem

$$\int \ldots \int S_{ik} X_i X_k \exp\left(-\frac{1}{2} S_{ik} X_i X_k\right) dX_1 \ldots dX_n = 0.$$

Din relațiile găsite obținem că

$$\overline{X_i Y_k} = k d_{ik}. \quad (11.4)$$

Dacă se ia în considerare că $Y_k = k\, S_{km}\, X_m$, obținem

$$S_{km}\, \overline{X_i\, X_m} = d_{ik}. \tag{11.5}$$

Să înmulțim cele două părți cu matricea reciprocă S_{ik}^{-1}. Ajungem la relația

$$S_{ik}^{-1}\, S_{km}\, \overline{X_i\, X_m} = S_{ik}^{-1}\, d_{ik} = S_{im}^{-1}\, d_{im},$$

de unde

$$\overline{X_i\, X_m} = S_{im}^{-1}. \tag{11.6}$$

Trebuie să remarcăm că ecuațiile (11.4), (11.5) și (11.6) exprimă egalitatea a două matrice, prin urmare este just enunțul că se înmulțesc ambele părți ale ecuației cu o matrice (în cele de mai sus am înmulțit ecuația cu matricea reciprocă).

Să mai calculăm valoarea lui $\overline{Y_i\, Y_k}$. Avînd în vedere faptul că $Y_i = k\, S_{il}\, X_i$ și avînd în vedere relația (11.4) găsim

$$\overline{Y_i\, Y_k} = k\, S_{il}\, \overline{X_i\, Y_k} = k^2 S_{il}\, d_{ik} = k^2 S_{ik}. \tag{11.7}$$

Observație. Matricea S_{ik} este simetrică, avem deci $S_{ik} = S_{ki}$. În cele de mai sus ne-am folosit de acest fapt.

§ 11.4 APLICAREA TEORIEI FLUCTUAȚIILOR ÎN CAZUL UNUI CORP ÎN ECHILIBRU CU UN REZERVOR

Să presupunem că un corp este în echilibru cu un rezervor avînd presiune și temperatură constantă. În starea de echilibru entropia sistemului va fi

$$S_0 = S_0^c + S_0^r.$$

Între corp și mediul înconjurător nu au loc numai efecte mecanice și termice. Corpul termodinamic efectuează fluctuații și datorită acestui fapt, are loc o variație de entropie

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_r.$$

Pentru variația de entropie a rezervorului, deoarece temperatura și presiunea lui sînt constante, avem

$$\Delta S_r = \frac{\Delta U_r + p_0\, \Delta V_r}{T_0}.$$

Avînd în vedere că energia și volumul sistemului sînt constante, avem

$$\Delta U_r = -\Delta U_c, \quad \Delta V_r = -\Delta V_c.$$

Folosind aceste relații pentru variația de entropie găsim

$$\Delta S = -\frac{\Delta U_c + p_0 \Delta V_c - T_0 \Delta S_c}{T_0}.$$

În expresia ΔS figurează numai variaţii referitoare la corpul termodinamic. Din acest motiv, în cele ce urmează, vom neglija indicele c. Expresia lui w în acest caz este deci

$$w = \text{const. } \exp\left(-\frac{\Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V}{k T_0}\right).$$

După cum am arătat în paragraful 3.11 pentru expresia de la numărător avem, în bună aproximaţie

$$\Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V = \frac{1}{2!}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] + \dots$$

Dar expresia din paranteză poate fi scrisă în forma

$$\frac{1}{2}(\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V) + \dots$$

Pentru w avem deci

$$w = \text{const. } \exp\left(\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2 k T_0}\right). \tag{11.8}$$

În loc de variabilele independente S şi V să introducem variabilele T şi V. În acest caz, pentru ΔS, pe baza relaţiei (3.11) avem, în bună aproximaţie,

$$\Delta S = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V.$$

Pe de altă parte pentru Δp avem

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \dots$$

Avînd în vedere aceste relaţii, în loc de (11.8) putem scrie

$$w = \text{const. } \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right]. \tag{11.9}$$

Folosind relaţiile (11.4), (11.6), (11.7) obţinem

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0, \quad \overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \overline{(\Delta V)^2} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{11.10}$$

În loc de variabilele V şi T să introducem ca variabile independente pe S şi p. În acest caz, avem relaţiile

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S + \dots, \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p + \dots$$

Deoarece $dH = TdS + Vdp$, avem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S .$$

Pentru ΔV putem scrie

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S .$$

Avînd în vedere rezultatele de mai sus, din relația (11.9) găsim

$$w = \text{const. } \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p}(\Delta S)^2\right].$$

Folosînd relațiile (11.4), (11.6), (11.7) obținem

$$\overline{\Delta S\,\Delta p} = 0, \qquad \overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \qquad \overline{(\Delta p)^2} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S . \tag{11.11}$$

§ 11.5. FLUCTUAȚII ÎN SOLUȚII

Pe baza celor arătate în paragraful 6.5, pentru fluctuațiile care au loc la interacțiunea unei soluții cu mediul înconjurător, variația de entropie poate fi dată prin expresia

$$\Delta S = -\frac{\Delta G - \mu_2\,\Delta n_2}{T_0} .$$

Această expresie este valabilă în cazul cînd temperatura, presiunea și potențialul chimic ale componentului 2 în mediul înconjurător au valori constante. Drept sistem se ia o parte a soluției și, în acest caz, mediul înconjurător este reprezentat de restul soluției.

Pentru expresia de la numărător avem

$$\Delta G - \mu_2\,\Delta n_2 = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2}\right)_{p,\,T,\,n_1} (\Delta n_2)^2 + \ldots = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1} (\Delta n_2)^2 + \ldots$$

Să introducem această expresie în funcția w. În acest caz găsim

$$w = \text{const. } \exp\left[-\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1} (\Delta n_2)^2\right].$$

Pentru $\overline{(\Delta n_2)^2}$ avem deci

$$\overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1}} . \tag{11.12}$$

În cazul cînd soluția este ideală în raport cu componentul 2, avem

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1} = \frac{kT}{n_2} N,$$

unde N este numărul lui Avogadro.

Din ecuația (11.12) avem deci

$$\overline{(\Delta n_2)^2} = \frac{n_2}{N}.$$

Din această relație, pentru cazul cînd n_2 este egal cu 1, găsim

$$d_L = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Observație. Faptul că într-un sistem în echilibru termodinamic au loc fluctuații arată că starea de echilibru este un echilibru dinamic. În sistemul de echilibru — datorită mișcării interne a corpurilor — au loc fluctuații, procese. În decursul acestora starea corpurilor (în sistemul de echilibru) variază încontinuu. Parametrii de stare folosiți sînt deci valori medii, luate pentru un timp îndelungat.

După cum am văzut în sistemul de echilibru, pot avea loc și procese pentru care variația de entropie este *negativă* (cînd sistemul se îndepărtează de la starea în care probabilitatea termodinamică — deci entropia — este maximă).

Cele stabilite în acest capitol mai arată că studiile efectuate cu ajutorul metodei fenomenologice trebuie neapărat completate de studii efectuate prin metoda statistică, pentru a se putea ajunge la afirmații juste.

BIBLIOGRAFIE

1. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, Москва-Ленинград, 1951, стр. 355—404.
2. A. Levici, *Introducere în fizică statistică*. București, 1954, p. 263 și urm.

CAPITOLUL XII

TERMODINAMICA PROCESELOR IREVERSIBILE

În acest capitol vom studia sisteme termodinamice continue. Pentru a caracteriza starea unui astfel de sistem, folosim un număr finit de funcții continue : se dă temperatura, densitatea de energie, de entropie etc. în funcție de x,y,z,t. Funcția de densitate a unui parametru termodinamic extensiv ne dă mărimea termodinamică respectivă pentru o unitate de volum. În următoarele, vom trata bazele teoriei proceselor ireversibile și ca aplicație vom trata unele probleme speciale.

§ 12.1. FUNCȚII DE FORȚĂ ȘI DE DENSITATE DE CURENT

Să presupunem că în sistem nu au loc reacții chimice. În sistem există atît particule neutre cît și particule cu sarcină electrică. Pe lîngă funcțiile de densitate, introducem următoarele funcții de densitate de curent.

Densitatea de curent de energie. Este un vector, dirijat în direcția propagării energiei și mărimea lui este egală cu cantitatea de energie care trece printr-o suprafață de 1 cm², într-o secundă, dacă suprafața este perpendiculară pe direcția propagării. Această mărime o vom nota cu $\vec{W}$.

Densitatea de curent electric. Este un vector dirijat în direcția mișcării particulelor cu sarcină electrică și mărimea lui ne dă sarcina electrică care trece printr-o suprafață cu mărimea 1 cm², perpendiculară pe direcția mișcării sarcinilor, în unitatea de timp. Această mărime o vom nota cu $\vec{J}$.

Densitatea curentului de materie. Este tot un vector, $\vec{I}_i$, corespunzător componentului i, și este dirijat în direcția mișcării moleculelor componentului i. Mărimea lui ne dă numărul de moli ai substanței i care trece în unitatea de timp prin elementul de suprafață perpendiculară pe direcția curentului, avînd mărimea de 1 cm².

În legătură cu sistemul studiat pot fi stabilite ecuații generale.

A. Ecuația de continuitate. Această ecuație este expresia matematică a legii conservării masei. Să stabilim această ecuație pentru componentul i. Concentrația componentului i este dată de expresia

$$c_i = \frac{dn_i}{dV}. \tag{12.1}$$

Să luăm o parte a sistemului studiat, înconjurată de suprafața închisă $\mathcal{S}$, avînd volumul V. Să nu variem în timp forma suprafeței de frontieră. Masa referitoare componentului i (folosind relația (12.1)) poate fi dată prin integrala

$$\int c_i \, dV.$$

În unitatea de timp, corpul cu volumul V pierde o cantitate de substanță i, dată de expresia

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int c_i \, dV. \tag{12.2}$$

Variația masei—deoarece are loc legea conservării masei—poate fi exprimată și prin expresia care dă substanța ce trece în mediul înconjurător, prin suprafața închisă $\mathcal{S}$:

$$\int (\vec{I}_i, \; \vec{df}). \tag{12.3}$$

Expresiile (12.2) și (12.3) au valori egale. Avem deci

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int c_i \, dV = \int (\vec{I}_i, \; \vec{df}) = \int \operatorname{div} \vec{I}_i \, dV. \tag{12.4}$$

Deoarece alegerea suprafeței $\mathcal{S}$ este arbitrară, pe baza relațiilor (12.4) trebuie să avem

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{I}_i = 0. \tag{12.5}$$

B. Ecuația de continuitate pentru sarcina electrică. Dacă particulele componentului i au sarcină electrică, și aceasta este $z_i \, e$, pentru densitatea de electricitate avem $z_i \, F \, c_i$ (unde F este un Faraday) și, prin urmare, în mod cu totul asemănător ca mai sus, găsim

$$z_i \, F \frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_i = 0. \tag{12.6}$$

Se vede că între $\vec{J}_i$ și $\vec{I}_i$ există relația

$$\vec{I}_i = \frac{\vec{J}_i}{z_i \, F} \tag{12.7}$$

şi că, în cazul cînd nu au loc reacţii chimice, ecuaţiile (12.5) şi (12.6) nu sînt independente.

C. **Principiul întîi al termodinamicii.** Acest principiu exprimă legea conservării energiei. Să notăm densitatea de energie cu u. Să presupunem că asupra particulelor acţionează un cîmp electrostatic, care derivă din potenţialul φ şi o forţă de altă natură, care derivă din potenţialul V. Avem deci

$$\vec{E} = -\operatorname{grad}\varphi, \qquad \vec{K} = -\operatorname{grad} V.$$

Să presupunem că între elementul de volum considerat şi mediul înconjurător nu au loc efecte mecanice. În acest caz, expresia principiului întîi al termodinamicii este

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div}\vec{W} + \sum(\vec{J}_i, \vec{E}) + \sum(\vec{I}_i, \vec{K}_i) - \varphi \operatorname{div}\vec{J} - \sum V_i \operatorname{div}\vec{I}_i. \quad (12.8)$$

Primul termen din membrul al doilea al ecuaţiei ne dă variaţia energiei interne, datorită faptului că volumul este străbătut de un curent de energie. Termenul al doilea, respectiv al treilea ne dau „lucrul" cîmpului electric, respectiv, al cîmpurilor de altă natură (de ex. al cîmpului gravitaţional), iar termenul al patrulea şi al cincilea ne dau variaţia de energie potenţială datorită faptului că în timpul procesului compoziţia elementului de volum variază.

D. **Principiul al doilea al termodinamicii.** Avînd în vedere că pentru un element de volum schimbul de energie prin efect termic este dat de expresia $T\,ds$, unde s este densitatea de entropie, şi că între elementul de volum şi mediul înconjurător, pe lîngă efect termic, are loc un schimb de materie, avem ecuaţia

$$du = Tds + \sum(\mu_i + z_i F\varphi + V_i)\,dc_i,$$

de unde

$$Tds = du - \sum(\mu_i + z_i F\,\varphi + V_i)\,dc_i. \quad (12.9)$$

Avînd în vedere că elementul de volum se ia egal cu unitatea, dc_i ne dă totodată pe dn_i, adică variaţia numărului de moli ai componentului i.

Din ecuaţiile (12.8) şi (12.9) rezultă ecuaţia

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div}\vec{W} + \sum(z_i F\vec{I}_i, \vec{E}) + \sum(\vec{I}_i, \vec{K}_i) - \sum\mu_i \operatorname{div}\vec{I}_i. \quad (12.10)$$

Să împărţim ecuaţia găsită la T şi să luăm în considerare că

$$\operatorname{div}(b\vec{a}) = b\operatorname{div}\vec{a} + (\vec{a}, \operatorname{grad} b).$$

Ajungem astfel la ecuaţia

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\frac{\vec{W} - \Sigma \mu_i \vec{I}_i}{T}\right) = \frac{1}{T}\left(\vec{W}, -\frac{1}{T}\ \operatorname{grad}\ T\right) + \\ + \frac{1}{T}\sum\left(\vec{I}_i, z_i F\, \vec{E} + \vec{K}_i - T\ \operatorname{grad}\ \frac{\mu_i}{T}\right). \qquad (12.11)$$

Expresia

$$\frac{\vec{W} - \Sigma \mu_i \vec{I}_i}{T},$$

după cum se vede din ecuaţia (12.11), este densitatea curentului de entropie. Membrul al doilea al ecuaţiei are o valoare, în general, diferită de zero. Prin urmare nu putem vorbi despre o lege de conservare a entropiei. Din faptul că în cazul proceselor ireversibile membrul al doilea al ecuaţiei este diferit de zero, rezultă că aceasta trebuie să conţină forţele motrice ale procesului. Membrul al doilea al ecuaţiei se notează de obicei cu θ. Dacă se studiază expresia lui $T\theta$ se vede că în aceasta mărimile $\vec{W}$ şi $\vec{I}_i$ sînt înmulţite cu vectori, care sînt în legătură cu parametrii de intensitate şi, în cazul cînd în sistem parametrii de intensitate au valori constante, aceşti vectori se anulează. Aceşti vectori constituie deci forţele motrice ale procesului şi se numesc forţe termodinamice.

Să scriem expresia acestor forţe:

$$\vec{X}_U = -\frac{1}{T}\ \operatorname{grad}\ T, \qquad \vec{X}_i = -\ \operatorname{grad}\ \mu_i + \frac{\mu_i}{T}\ \operatorname{grad}\ T - \\ - \operatorname{grad}\ (z_i F\, \varphi + V_i). \qquad (12.12)$$

§ 12.2. RELAŢIILE LUI ONSAGER

Se poate afirma că densităţile de curent sînt funcţii ale forţelor termodinamice. În cele ce urmează, vom studia numai cazul cînd forţele termodinamice, precum şi funcţiile de densitate de curent, sînt vectori paraleli. În acest caz, vectorii amintiţi au numai un singur component. Să notăm densităţile de curent cu Y_i şi forţele cu X_i. Deoarece Y_i sînt funcţii de X_k avem

$$Y_i = Y_i(X_k).$$

Se ştie că în cazul cînd toate forţele se anulează, deci cînd $X_k = 0$, pentru densităţile de curent avem $Y_i = 0$. Dacă mărimile X_k au valori mici, din funcţiile de mai sus, prin dezvoltare în serie, găsim

$$Y_i = L_{ik} X_k, \qquad \text{unde } L_{ik} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_k}\right)_{X_j = 0}. \qquad (12.13)$$

L. Onsager presupune că, în cazul cînd mişcarea are loc într-un cîmp gravitaţional şi electric, avem

$$L_{ik} = L_{ki}. \tag{12.14}$$

În fizica statistică se poate demonstra valabilitatea relaţiilor (12.14). Folosind relaţiile (12.13) şi (12.14) se poate arăta că expresia $T\theta/2$ are un caracter de potenţial. Expresia lui $T\theta$ poate fi dată în forma

$$T\theta = Y_1X_1 + Y_2X_2 + \ldots + Y_iX_i + \ldots \tag{12.15}$$

Pentru ca să nu fie prea complicate calculele, să presupunem că partea a doua a ecuaţiei (12.15) conţine numai doi termeni. În acest caz avem relaţiile

$$Y_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \tag{12.16}$$
$$Y_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2.$$

Pentru expresia lui $T\theta$ avem deci

$$T\theta = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})\ X_1X_2 + L_{22}X_2^2.$$

Avem ecuaţiile

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial(T\theta)}{\partial X_i}\right)_{X_k} = Y_i, \quad i = 1,2,$$

deoarece $L_{12} = L_{21}$.

Din sistemul de ecuaţii (12.16) să exprimăm pe X_1 şi X_2 în funcţie de Y_1 şi Y_2. Grăsim sistemul de ecuaţii

$$\begin{aligned} X_1 &= a\ (L_{22}Y_1 - L_{12}Y_2), \\ X_2 &= a\ (L_{11}Y_2 - L_{21}Y_1), \end{aligned} \qquad \text{unde} \quad a = \frac{1}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}. \tag{12.17}$$

Dacă înlocuim pe X_1 şi X_2 din expresia lui $T\theta$ cu expresiile (12.17) găsim

$$T\theta = a\ [L_{22}Y_1^2 - (L_{12} + L_{21})\ Y_1Y_2 + L_{11}Y_1^2].$$

Din această ecuaţie rezultă

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial(T\theta)}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} = X_i, \quad i,k = 1,2. \tag{12.18}$$

Se vede deci că expresia $T\theta/2$ are caracter de potenţial.

§ 12.3. PROCESE IREVERSIBILE CARE AU LOC LA INTERACŢIUNEA A DOUĂ CORPURI

Forţele termodinamice deduse în paragraful 12.1 pot fi găsite şi pe o altă cale însă cu calcule mai complicate. Din acest motiv vom studia numai un caz particular. Să presupunem că la interacţiunea a două corpuri are loc numai un efect termic şi schimb de materie. Cele două cor-

puri în interacţiune sînt în legătură cu cîte un rezervor. Suprafaţa pe care are loc interacţiunea are mărimea de 1 cm². Să presupunem că sistemul, care se compune din două corpuri în echilibru, se aduce din starea de echilibru, caracterizată prin parametrii T_0, n_1^0, n_2^0 (n_1^0 este cantitatea de materie pentru corpul 1, iar n_2^0 cantitatea de materie pentru corpul 2, exprimate în moli) la volum şi energie internă constantă, într-o stare de neechilibru, caracterizată prin parametrii T, n_1, n_2. Entropia în starea iniţială este S_0 şi în cea finală S. Deoarece S_0 este mai mare decît S, diferenţa $S_0 - S$ este pozitivă. Să dăm expresia lui $S_0 - S$.

Deoarece energia internă, volumul şi cantitatea substanţei sînt constante, avem relaţiile

$$n_1 + n_2 = n_1^0 + n_2^0, \quad V_1 + V_2 = V_1^0 + V_2^0, \quad U_1 + U_2 = U_1^0 + U_2^0.$$

Dacă volumele corpurilor în parte nu variază,

$$S_0 - S = S_1\,(U_1^0, n_1^0) - S_1\,(U_1, n_1) + S_2\,(U_2^0,\ n_2^0) - S_2(U_2, n_2).$$

Prin dezvoltări în serie obţinem

$$S_0 - S = -\sum\left[\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)_0 (U_i - U_i^0) + \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i}\right)_0 (n_i - n_i^0)\right] -$$

$$-\frac{1}{2}\sum\left[\left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2}\right)_0 (U_i - U_i^0)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i\,\partial n_i}\right)_0 (U_i - U_i^0)\,(n_i - n_i^0) +\right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial^2 S_i}{\partial n_i^2}\right)_0 (n_i - n_i^0)^2\right] \ldots$$

Avînd în vedere că

$$dS = \frac{1}{T}\,dU - \frac{\mu}{T}\,dT,$$

pentru derivatele parţiale de ordinul întîi găsim

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i}\right)_0 = \frac{1}{T_0}, \qquad \left(\frac{\partial S_i}{\partial n_i}\right)_0 = -\frac{\mu_{i0}}{T_0}.$$

Avînd în vedere că $n_1 - n_1^0 = -(n_2 - n_2^0)$ şi $U_1 - U_1^0 = -(U_2 - U_2^0)$, putem afirma că suma membrilor care conţin derivatele parţiale de ordinul întîi se anulează. Dacă mai avem în vedere că

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_n = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(U - U^0) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n\,\partial U}\right)(n - n_0) + \ldots = \Delta\,\frac{1}{T},$$

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_U = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\,\partial n}\right)(U - U^0) + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n^2}\right)(n - n_0) + \ldots = -\Delta\,\frac{\mu}{T},$$

pentru diferența $S_0 - S$ găsim

$$-2(S_0-S)=\left(\Delta_1 \frac{1}{T}\right)_0 (U_1-U_1^0)+\left(\Delta_2 \frac{1}{T}\right)_0 (U_2-U_2^0)-\left(\Delta \frac{\mu_1}{T}\right)_0 (n_1-n_1^0)-$$

$$-\left(\Delta \frac{\mu_2}{T}\right)_0 (n_2-n_2^0),$$

unde $\Delta_1 \frac{1}{T}$ și $\Delta_2 \frac{1}{T}$ reprezintă variația lui $\frac{1}{T}$ pentru corpul 1, respectiv 2. Deoarece

$$\Delta U = U_1 - U_1^0 = -(U_2 - U_2^0), \quad \Delta n = n_1 - n_1^0 = -(n_2 - n_2^0),$$

avem

$$-2(S_0 - S) = \Delta U \left(\frac{T_0 - T_1}{T_0^2} - \frac{T_0 - T_2}{T_0^2}\right) + \Delta n \left[\frac{\mu_{10}}{T_0^2}(T_1 - T_0) - \right.$$

$$\left. -\frac{1}{T_0}(\mu_1-\mu_{10}) - \frac{\mu_{20}}{T_0^2}(T_2 - T_0) + \frac{1}{T_0}(\mu_2-\mu_{20})\right] = \Delta U \left(\frac{T_2 - T_1}{T_0^2}\right) +$$

$$+ \Delta n \left[-\frac{\mu_0}{T_0^2}(T_2 - T_1) + \frac{1}{T_0}(\mu_2 - \mu_1)\right].$$

Dacă $T_1 = T$ și $T_2 - T_1 = dT$, în loc de T_0 se poate scrie în bună aproximație, T; avem deci

$$-2(S_0 - S) = \frac{dT}{T^2}\Delta U + \left(-\frac{\mu}{T^2}dT + \frac{1}{T}d\mu\right)\Delta n = \frac{dT}{T^2}\Delta U + d\left(\frac{\mu}{T}\right)\Delta n,$$

sau

$$S - S_0 = \frac{1}{2}\left[d\left(\frac{1}{T}\right)\Delta U - d\left(\frac{\mu}{T}\right)\Delta n\right].$$

Pentru variația de entropie pentru un interval de timp de 1 secundă avem

$$\dot{\overline{\Delta S}} = \frac{1}{2}\left[d\left(\frac{1}{T}\right)\dot{\overline{\Delta U}} - d\left(\frac{\mu}{T}\right)\dot{\overline{\Delta n}}\right].$$

$\dot{\overline{\Delta U}}$ reprezintă energia care trece printr-o suprafață de 1 cm² în unitatea de timp. Or, această mărime este tocmai densitatea de curent de energie introdusă în paragraful 12.1 și notată cu Y_1. Mărimea $\dot{\overline{\Delta n}}$ este densitatea de curent de materie pe care am notat-o cu Y_2. Se vede că producerea de entropie, în unitatea de timp, este dată de o expresie de forma

$$0 = \frac{1}{2}(X_1 Y_1 + X_2 Y_2) \cdot \frac{1}{T}.$$

În această expresie, X_1, respectiv X_2 sînt componentele în direcția curenților de energie ale vectorilor

$$\vec{X}_1 = -\frac{1}{T}\,\text{grad}\,T, \quad \vec{X}_2 = -\,\text{grad}\,\mu + \frac{\mu}{T}\,\text{grad}\,T.$$

Aceste expresii sînt identice cu cele deduse în paragraful 12.1.

Din cele precedente se vede că în cazul cînd parametrii variabili sînt U și V, densitățile de curent sînt

$$\dot{\overline{\Delta U}} \text{ și } \dot{\overline{\Delta V}}$$

și forțele termodinamice respective sînt

$$X_1 = -\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}, \quad X_2 = -\frac{d\mu}{dx} + \frac{\mu}{T^2}\frac{dT}{dx} = -\,T\,\frac{d}{dx}\left(\frac{\mu}{T}\right),$$

axa x fiind luată în direcția curentului de energie.

În cele ce urmează să notăm diferența parametrilor de cantitate cu $x_1, x_2, x_3, \ldots$ (de ex. $x_1 = \Delta U$, $x_2 = \Delta V, \ldots$) și parametrii de forță cu X_k. Deoarece $Y_i = \dot{x}_i$, avem ecuațiile

$$\dot{x}_i = L_{ik} X_k \qquad (i = 1,2, \ldots, n), \qquad L_{ik} = L_{ki}.$$

§ 12.4. ECUAȚIILE LUI K. POPOV

K. Popov a arătat că există o analogie profundă între ecuațiile mecanicii clasice și ecuațiile care pot fi stabilite în cazul acelor procese ireversibile, pentru care starea sistemului în fiecare moment diferă puțin de starea de echilibru.

Popov arată că x_i joacă rolul coordonatelor spațiale. Totodată, arată că sistemul de ecuații diferențiale de ordinul întîi

$$\dot{x}_i = L_{ik} X_k \quad (i,\ k = 1,2, \ldots), \quad \text{unde } L_{ik} = L_{ki},$$

reprezintă integralele prime ale sistemului de ecuații diferențiale de ordinul doi:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i \qquad (i = 1,2, \ldots).$$

Pe de altă parte, expresia $\Delta S = S_0 - S$ poate fi scrisă în forma

$$\Delta S = -\frac{1}{2} X_i x_i,$$

de unde

$$X_i = \frac{\partial(-\Delta S)}{\partial x_i},$$

deci ΔS joacă rolul de energie potențială.

Această analogie se poate duce și mai departe. Să pornim de la sistemul de ecuații

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = -\frac{\partial (\Delta S)}{\partial x_i}.$$

Să înmulțim cele două părți ale ecuației cu dx_i/dt și să însumăm în raport cu i. Găsim

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left[\sum\left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2\right] = -\sum\frac{\partial (\Delta S)}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt} = -\frac{d(\Delta S)}{dt},$$

de unde

$$\frac{1}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \ldots) + \Delta S = \text{const.}$$

Valoarea constantei se poate determina foarte ușor. Dacă sistemul atinge starea de echilibru, $\Delta S = 0$ și $\dot{x}_i = 0$. Prin urmare valoarea constantei este zero.

§ 12.5. STĂRILE STAȚIONARE

Starea staționară se caracterizează prin faptul că mărimile termodinamice — funcțiile de forță și de curent — nu variază în timp. Să presupunem că forțele care acționează sînt $X_1, X_2, \ldots, X_k, X_{k+1}, \ldots, X_n$. Dacă k funcții de forță se mențin constante, spunem că avem de-a face cu o stare staționară de ordinul k.

Pentru a ajunge la o ecuație valabilă pentru starea staționară, folosim expresia

$$\Delta S = \sum X_i Y_i,$$

precum și relațiile

$$Y_i = L_{ik} X_k.$$

Dacă se introduc aceste expresii în expresia lui ΔS găsim

$$\Delta S = L_{ik} X_i X_k.$$

Dacă se mențin constante mărimile $X_1, X_2, \ldots, X_k$, ΔS este funcție numai de $X_{k+1}, \ldots, X_n$.

Se presupune că *în starea staționară* ΔS *are valoare minimă*.

În acest caz trebuie să avem ecuațiile

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial X_i}\right)_{X_j} = 0, \qquad i = k+1, \ldots, n.$$

Avînd în vedere expresia lui ΔS, găsim

$$(L_{ik} + L_{ki})\, X_i = 0, \quad \text{sau } L_{ik} X_k = Y_i = 0, \qquad i = k+1, \ldots, n.$$

Prin urmare, în starea staționară funcțiile de intensitate de curent, cărora le corespund forțe variabile, sînt egale cu zero.

Pe baza celor de mai sus se poate da o formulare a principiului lui Le Chatelier-Braun pentru stările staționare.

Să menținem forțele $X_1, X_2, \ldots, X_k$ la valori constante. Dintre celelalte funcții de forță (dintre funcțiile de forță cu indicele $k+1, \ldots, n$) să variem una singură, forța X_m, cu mărimea δX_m. În acest caz, $\delta X_i = 0$ pentru orice i diferit de m. În starea inițială X_m are valoarea zero, $X_m^0 = 0$. Deoarece

$$Y_m = L_{mj} X_j,$$

pentru variația lui Y_m găsim

$$Y_m = L_{mm} \delta X_m.$$

Pentru variația de entropie avem

$$S - S_0 = \mathrm{L}_{mm} (\delta X_m)^2.$$

Dar în starea staționară, care a fost perturbată, S are valoare minimă; din acest motiv membrul al doilea al ecuației trebuie să fie pozitiv. Aceasta are loc dacă L_{mm} este pozitiv. Dar dacă L_{mm} este pozitiv, mai avem

$$Y_m \delta X_m > 0,$$

adică

$$\operatorname{sgn} Y_m = \operatorname{sgn} \delta X_m.$$

Această relație exprimă o regulă corespunzătoare legii întîia a lui Le Chatelier-Braun, tratată în paragraful 3.11.

§ 12.6. GAZUL KNUDSEN

Într-un sistem, care se compune din două părți (*1* și *2*), se pune un gaz și presiunea acestuia se alege în așa fel ca liberul parcurs mijlociu a moleculelor să fie mai mare decît dimensiunea vasului. Prima parte a sistemului este în contact cu un rezervor cu temperatura T, iar partea a doua, se pune în contact cu un rezervor care are temperatura $T + dT$ (fig. 66). Vrem să deducem o relație valabilă pentru starea staționară a sistemului. După cum se vede, avem de-a face cu o stare staționară de ordinul întîi, deoarece diferența de temperatură se menține la o valoare constantă. Să notăm funcțiile de forță cu X_U, respectiv X_M. Aceste mărimi sînt date prin expresiile

$$X_U = -\frac{dT}{T}, \qquad X_M = -d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{V}{T}\,dp + \frac{H}{T}\,dT. \quad (12.19)$$

Relațiile lui Onsager pot fi scrise în forma

$$\begin{aligned} Y_M &= L_{11} X_M + L_{12} X_U, \\ Y_U &= L_{21} X_M + L_{22} X_U, \end{aligned} \qquad \text{unde } L_{12} = L_{21}.$$

Avînd în vedere expresiile (12.19) putem scrie ecuaţiile

$$Y_M = - L_{11} V dp + \frac{L_{11} H - L_{12}}{T} dT, \qquad (12.20)$$

$$X_U = - L_{21} V dp + \frac{L_{21} H - L_{22}}{T} dT.$$

Să presupunem că $dp = \text{const.}$ şi $dT = 0$. Pentru acest caz, din ecuaţiile (12.20) rezultă

$$\frac{Y_U}{Y_M} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = U^*. \qquad (12.21)$$

Care este semnificaţia fizică a mărimii U^*? Raportul Y_U/Y_M, după cum se vede din relaţia (12.21), ne dă energia transportată de un mol de substanţă, care trece din partea întîia a sistemului în partea a doua a acestuia, în cazul cînd temperatura în întregul sistem este aceeaşi. Relaţia (12.21) exprimă faptul că cantitatea de energie care trece din partea întîia în a doua este proporţională cu cantitatea de materie care trece (Trecerea se face în mod izotermic). Acest fenomen se numeşte *efect termo-mecanic*.

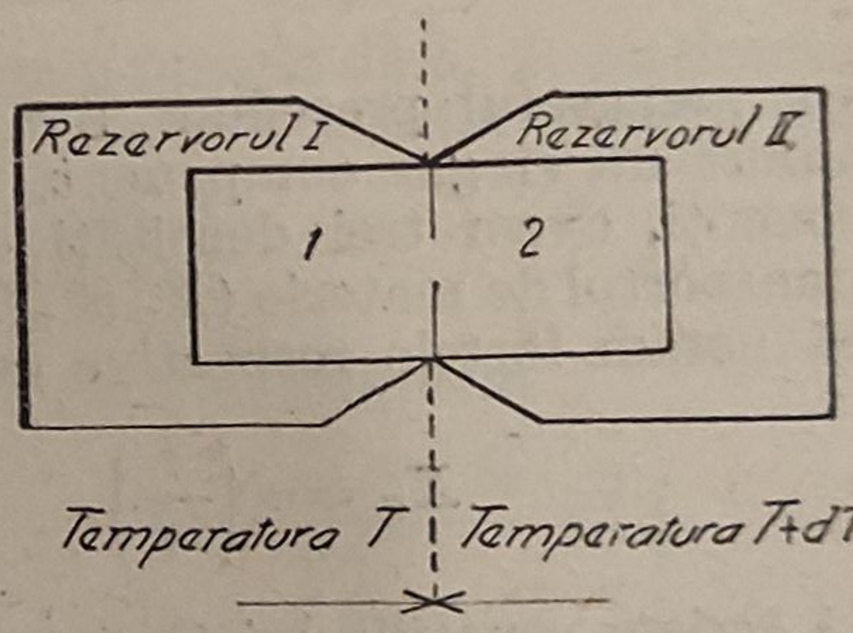


Fig. 66. — Schema instalaţiei pentru studiul gazului Knudsen.

În starea staţionară $Y_M = 0$ şi $Y_U \neq 0$. Dacă $Y_M = 0$, găsim

$$L_{11} V dp = \frac{L_{11} H - L_{12}}{T} dT.$$

Din această ecuaţie, avînd în vedere că $L_{12} = L_{21}$ şi ţinînd seama de relaţia (12.21), găsim

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H - U^*}{T V} = - \frac{Q^*}{V T}, \qquad (12.22)$$

unde Q^*, prin definiţie, este egal cu $U^* - H$, adică ne arată cu cît este mai mare energia transportată de un mol de substanţă faţă de entalpia unui mol de gaz.

Cu ajutorul fizicii statistice se ajunge la următorul rezultat:

$$H = \frac{5}{2} RT, \qquad U^* = 2RT.$$

Pentru Q^* avem

$$Q^* = U^* - H = - \frac{1}{2} RT.$$

Avînd în vedere că $V = RT/p$, din ecuația (12.22) găsim

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{2}\,\frac{p}{T}.$$

Din această ecuație găsim

$$\frac{p}{\sqrt{T}} = \text{const.}, \quad \text{deci} \quad \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Se vede că, dacă temperatura celor două părți este diferită, și presiunea gazului în cele două părți este diferită. Apare deci o diferență de presiune, care se numește *diferență de presiune termomoleculară*.

§ 12.7. EFECTUL TERMOMOLECULAR DE PRESIUNE ȘI EFECTUL DE SEPARARE ÎN SISTEMELE CU DOI COMPONENȚI

În paragraful precedent am tratat cazul cînd în sistem este prezent numai nn sirgur component. În cazul cînd în sistem se află doi componenți, avem trei densități de curent, două din acestea referindu-se la transportul de materie (Y_1 și Y_2) și a treia la transportul de energie (Y_U). Să notăm forțele respective cu X_1, X_2, X_U. Expresiile acestor forțe sînt

$$X_U = d\left(\frac{1}{T}\right), \quad X_i = -\,d\left(\frac{\mu_i}{T}\right), \quad i = 1,2. \tag{12.23}$$

Să scriem ecuațiile lui Onsager

$$\begin{aligned} Y_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{1u}X_U, \\ Y_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{2u}X_U, \\ Y_U &= L_{u1}X_1 + L_{u2}X_2 + L_{uu}X_U. \end{aligned} \tag{12.24}$$

Să introducem mărimile U_k^* prin ecuațiile

$$L_{iu} = L_{ik}U_k^*, \qquad i = 1,2. \tag{12.25}$$

Pe baza relațiilor (12.24) și (12.25) putem scrie

$$Y_i = L_{ik}(X_k + U_k^* X_U). \tag{12.26}$$

Să formăm expresia $Y_U - U_k^* Y_k$. Pentru această expresie, pe baza relațiilor de mai sus găsim

$$\begin{aligned} Y_U - \sum U_k^* Y_k &= \sum L_{uk}X_k + L_{uu}X_U - \sum U_k^* \sum L_{km}(X_m + U_m^* X_U) = \\ &= \sum (L_{uk} - L_{jk}U_j^*)X_k + (L_{uu} - \sum\sum L_{kj}U_k^* U_j^*)\,X_U. \end{aligned}$$

Expresia $L_{uk} - L_{jk}U_j^*$, pe baza ecuației de definiție (12.25), se anulează. Prin urmare, în cazul cînd $dT = 0$, avem

$$Y_U = \sum U_k^* X_k.$$

Relaţia dedusă face posibil să dăm o interpretare fizică lui U_k^*. În cazul cînd $dT = 0$ şi $X_1 = 0$, avem

$$Y_U = U_2^* X_2,$$

deci U_2^* este energia transportată de un mol de substanţă, în cazul cînd temperatura este constantă şi cînd avem de-a face numai cu un transport de materie referitor la substanţa 2. Mărimea U_1^* corespunde componentului 1.

În cele ce urmează vom deduce ecuaţia fundamentală pentru sistemul cu doi componenţi. Să folosim ecuaţia (12.26) şi să introducem în această ecuaţie expresiile lui X_k şi X_U. Găsim

$$Y_i = \sum L_{ik}\left[-\frac{\Delta\mu_k}{T} - (U_k^* - \mu_k)\frac{dT}{T}\right]. \tag{12.27}$$

Dacă numărul componenţilor este doi, μ_k este o funcţie de p, T, N_1 (fracţia molară a componentului 1). Diferenţiala totală a acestei funcţii este

$$d\mu_k = -\bar{S}_k dT + \bar{V}_k\, dp + \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_1}\right)_{p,T} dN_1.$$

Să introducem această expresie în ecuaţia (12.27). Obţinem

$$Y_i = \sum L_{ik}\left[-\bar{V}_k\, dp - \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_1}\right)_{p,T} dN_1 - \frac{U_k^* - \mu_k - T\bar{S}_k}{T}\, dT\right].$$

Deoarece $\mu_k = \bar{H}_k - T\bar{S}_k$, avem ecuaţiile

$$Y_i = \sum L_{ik}\left[-\bar{V}_k\, dp - \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial N_1}\right)_{p,T} dN_1 - \frac{Q_k^*}{T}\, dT\right], \tag{12.28}$$

unde

$$Q_k^* = U_k^* - \bar{H}_k.$$

Scopul nostru este de a stabili expresii pentru starea staţionară. În starea staţionară $Y_1 = Y_2 = 0$. În acest caz, ecuaţiile de sub (12.28) reprezintă două ecuaţii omogene pentru două necunoscute. Deoarece determinantul

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix}$$

este diferit de zero (nu există o relaţie între Y_1 şi Y_2 şi ele sînt independente), prin rezolvarea sistemului de ecuaţii ajungem la soluţiile

$$\bar{V}_1\, dp + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{p,T} dN_1 + \frac{Q_1^*}{T}\, dT = 0,$$

$$\bar{V}_2\, dp + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_1}\right)_{p,T} dN_1 + \frac{Q_2^*}{T}\, dT = 0. \tag{12.29}$$

Acest sistem de ecuaţii poate fi aplicat pentru diferite cazuri particulare.

a) Din cele două ecuații (12.29) se pot elimina termenii care conțin pe dN_1. Pe baza ecuației Gibbs-Duhem putem scrie

$$N_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} = 0.$$

Înmulțind prima ecuație (12.29) cu N_1 și a doua cu N_2 și dacă se adună ecuațiile găsite, obținem relația

$$(N_1 \overline{V}_1 + N_2 \overline{V}_2)\, dp + \frac{1}{T}(N_1 Q_1^* + N_2 Q_2^*)\, dT = 0,$$

de unde

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{N_1 Q_1^* + N_2 Q_2^*}{(N_1 \overline{V}_1 + N_2 \overline{V}_2)\, T}.$$

Am ajuns astfel la ecuația referitoare la efectul termomolecular de presiune, pentru sisteme cu doi componenți.

b) Să eliminăm din cele două ecuații termenii care conțin pe dp. Înmulțim prima ecuație (12.29) cu $\overline{V}_2$, iar ecuația a doua cu $\overline{V}_1$ și se scad ecuațiile găsite. Găsim

$$dN_1 \left[\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{p,T} \overline{V}_2 - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} \right)_{p,T} \overline{V}_1 \right] + \frac{Q_1^* \overline{V}_2 - Q_2^* \overline{V}_1}{T} dT = 0.$$

Din această ecuație, avînd în vedere că

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_1} \right)_{p,T} = -\frac{N_1}{N_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{p,T},$$

găsim

$$\frac{dN_1}{dT} = N_2 \frac{\overline{V}_1 Q_2^* - \overline{V}_2 Q_1^*}{T(N_1 \overline{V}_1 + N_2 \overline{V}_2)\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{p,T}}. \tag{12.30}$$

Ecuația găsită se referă la efectul de separare. Din ecuație se vede că, în cazul cînd membrul al doilea al ecuației are o valoare diferită de zero, este posibil ca, prin realizarea unui gradient de temperatură, să separăm într-o oarecare măsură componenții. Teoria expusă găsește o aplicație practică la separarea izotopilor prin metoda de termodifuzie.

Ecuația (12.30) poate fi adusă la o formă aproximativă mai simplă, dacă se presupune că $\overline{V}_1 = \overline{V}_2$ și că μ_1 este dat de ecuația

$$\mu_1 = \text{const.} + RT \ln N_1.$$

Avînd în vedere cele de mai sus, găsim

$$\frac{dN_1}{N_1 N_2} = \frac{Q_2^* - Q_1^*}{RT^2}.$$

Dar dN_1/N_1N_2 este egal cu $d \ln \frac{N_1}{N_2}$, deoarece

$$d \ln \frac{N_1}{1-N_1} = \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{1-N_1}\right) dN_1 = \frac{1}{N_1 N_2} dN_1.$$

Ajungem deci la ecuația

$$\frac{d \ln \frac{N_1}{N_2}}{dT} = \frac{Q_2^* - Q_1^*}{RT^2}.$$

§ 12.8. PROPAGAREA CĂLDURII. DIFUZIA ÎN SOLUȚII. FORMULA BAROMETRICĂ

A. Propagarea căldurii. În paragraful 12.6 am scris următoarele ecuații:

$$Y_M = L_{11} X_M + L_{12} X_U,$$
$$Y_U = L_{21} X_M + L_{22} X_U.$$

Să înmulțim prima ecuație cu L_{21}, a doua cu L_{11} și să scădem ecuațiile găsite. Ajungem la ecuația

$$Y_U - U^* Y_M = \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}}\right) \frac{dT}{T}. \tag{12.31}$$

Y_U reprezintă cantitatea totală de energie care trece din partea întîia în partea a doua a sistemului, iar $U^* Y_M$ energia care trece prin convecție. Prin urmare $Y_U - U^* Y_M$ ne dă energia care se transmite prin *conducție*. După cum se vede, acest flux de energie este proporțional cu diferența de temperatură, în cazul general cu gradientul de temperatură.

Pe baza relației (12.31), putem afirma că, pentru propagarea energiei prin conducție (pentru transmiterea mișcării termice prin conducție), vectorul de densitate a curentului de energie (pentru corpuri izotrope) este proporțional cu gradientul de temperatură, deci

$$(\vec{I}_U)_{\text{cond}} = -k \text{ grad } T.$$

Am regăsit astfel relația lui *Fourier*.

Folosind legea conservării energiei se poate ajunge la o ecuație diferențială referitoare la propagarea căldurii (prin conducție). Să notăm funcția de densitate de energie cu u. În acest caz, avem ecuația

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int u \, dV = \int (\vec{I}_U, d\vec{f}) = \int \text{div } \vec{I}_U \, dv. \tag{12.32}$$

Deoarece energia se propagă numai prin conducție, în loc de $(\vec{I}_U)_{\text{cond}}$, în ecuația de mai sus, am scris numai $\vec{I}_U$. Densitatea de energie se referă

la 1 cm³. Pentru variaţia densităţii de energie, deoarece au loc numai efecte termice avem

$$du = \rho c_v \, dT,$$

unde c_v este căldura specifică a substanţei, ρ densitatea, iar T este funcţie de x, y, z, t. Avînd în vedere relaţia (12.32) găsim

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div } (k \text{ grad } T). \tag{12.33}$$

Ecuaţia (12.33) este ecuaţia fundamentală a propagării căldurii.

B. **Difuzia în soluţie.** Să presupunem că într-o soluţie, în care temperatura este constantă, există diferenţe de concentraţie pentru substanţa dizolvată. În acest caz, în sistem va decurge procesul numit difuzie, care — în cazul cînd forţele exterioare sînt excluse — duce la egalarea concentraţiilor. Deoarece temperatura nu variază cu locul şi cu timpul, forţa care întreţine curentul de materie este dată prin

$$\vec{X}_2 = - \text{grad } \mu_2 = - \frac{RT}{a_2} \text{grad } a_2,$$

unde a_2 este activitatea substanţei dizolvate. Forţa de mai sus se referă la un mol de substanţă. Dacă împărţim această forţă cu N, găsim forţa referitoare la o singură particulă:

$$\vec{k}_2 = - \frac{kT}{a_2} \text{grad } a_2.$$

În decursul mişcării particulelor se va stabili o viteză constantă, deoarece pe lîngă forţa de mai sus, mai apare şi o forţă de frecare, care este proporţională cu viteza:

$$\vec{k}_2 = - f\vec{v}.$$

În starea în care viteza de mişcare a particulei este constantă, cele două forţe, dirijate în sensuri opuse, au valori absolute egale. Deci $k_2 = k_v$, de unde

$$v = \frac{kT}{f} \frac{1}{a_2} |\text{grad } a_2|.$$

Să presupunem că soluţia este ideală. În acest caz, în loc de activitate putem folosi concentraţia. Să dăm vectorul densitate de curent de materie. Să luăm un element de suprafaţă perpendicular pe direcţia de propagare, avînd mărimea de 1 cm². Prin această suprafaţă, într-o unitate de timp, va trece cantitatea de materie care se află într-un cilindru, a cărui bază are suprafaţa de 1 cm² şi înălţimea căruia este v. Cantitatea de materie dizolvată care se află în acest spaţiu este egală cu vc_2. Deci cantitatea de

materie corespunzătoare componentului 2, care trece într-o unitate de timp prin suprafața de 1 cm², este dată de

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{kT}{f} \mid \text{grad } c_2 \mid .$$

kT/f se numește coeficient de difuzie. Pentru densitatea curentului de difuzie avem deci

$$\vec{I}_d = - D \text{ grad } c_2. \tag{12.34}$$

Relația găsită este expresia matematică a legii întîi a lui Fick. Această lege spune că curentul de difuzie este proporțional cu gradientul de concentrație.

Și în cazul difuziei se poate ajunge la o ecuație diferențială parțială de ordinul II, urmînd un procedeu cu totul analog celui dat în cazul propagării căldurii. Urmînd acest procedeu ajungem la ecuația

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \Delta c_2. \tag{12.35}$$

Ecuația (12.35) se numește *legea a doua a lui Fick.*

C. **Formula barometrică** (sau hipsometrică). Dacă o soluție este supusă acțiunii forței gravitaționale, la temperatură constantă concentrația soluției nu va fi aceeași în soluție pentru starea de echilibru. În starea de echilibru care se stabilește întotdeauna, concentrația este cu atît mai mică, cu cît înălțimea măsurată de la fundul vasului (h) este mai mare. În starea de echilibru nu există un curent de materie. Prin urmare, forța care ar produce acest curent este egală cu zero. Pentru temperatură constantă, această forță este dată de expresia $-$ grad $(\mu_2 + V)$. Avem deci relația

$$- \text{grad } (\mu_2 + V) = 0.$$

Din această ecuație, pentru cazul cînd soluția este ideală, obținem relația

$$RT\, d \ln c_2 + M g\, dh = 0,$$

unde M este greutatea moleculară a substanței dizolvate. Din această ecuație, prin integrare de la $h = 0$ la h, găsim

$$c_2 = c_2^0 \exp\left(- \frac{mgh}{kT} \right) \tag{12.36}$$

unde m este masa unei particule și este dat de raportul M/N (N este numărul lui Avogadro), c_2^0 concentrația la fundul vasului, iar k constanta lui Boltzmann. Formula (12.36) se numește formula barometrică.

§ 12.9. DIFUZIA ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI. POTENȚIAL DE DIFUZIE. TERMODIFUZIE

În cazul difuziei într-o soluție de electrolit forțele sînt date de expresiile

$$\vec{X}_i = -\operatorname{grad}\mu_i + \frac{\mu_i}{T}\operatorname{grad}T - z_i F \operatorname{grad}\varphi, \qquad \vec{X}_U = T\operatorname{grad}\frac{1}{T}.$$

Să presupunem că există gradiente de concentrație și de temperatură numai într-o singură direcție, în direcția axei x. Să mai presupunem că substanța dizolvată este complet disociată și la disociere se formează un singur fel de ion pozitiv și un singur fel de ion negativ. În acest caz, forțele (mai precis componentul în direcția x a forțelor) sînt date de expresiile

$$X_i = -\frac{d\mu_i}{dx} + \frac{\mu_i}{T}\frac{dT}{dx} - z_i F \frac{d\varphi}{dx}, \qquad i = 1,2, \tag{12.37}$$

$$X_U = -\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}.$$

Componentele în direcția axei x a densităților de curent sînt date de relațiile

$$\begin{aligned} Y_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{1u}X_U, \\ Y_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{2u}X_U, \\ Y_U &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{3u}X_U. \end{aligned} \tag{12.38}$$

Presupunînd că principiul electroneutralității (după care densitatea sarcinii *totale* este nulă în fiecare punct al soluției) este satisfăcut, trebuie să avem

$$z_1 Y_1 + z_2 Y_2 = 0,$$

sau

$$X_1(z_1L_{11} + z_2L_{21}) + X_2(z_1L_{12} + z_2L_{22}) + X_U\,(z_1L_{1u} + z_2L_{2u}) = 0.$$

În cele ce urmează expresiile din paranteze le vom nota respectiv cu l_1, l_2, l_3.

Avem deci

$$l_1X_1 + l_2X_2 + l_3X_U = 0, \tag{12.39}$$

unde

$$\begin{aligned} l_1 &= z_1L_{11} + z_2L_{12}, \\ l_2 &= z_1L_{12} + z_2L_{22}, \\ l_3 &= z_1L_{1u} + z_2L_{2u}. \end{aligned} \tag{12.40}$$

Dacă se introduce în relaţia (12.39) expresia forţelor (12.37), ajungem la ecuaţia

$$F\frac{d}{dx}(l_1z_1 + l_2z_2) = -\left(l_1\frac{d\mu_1}{dx} + l_2\frac{d\mu_2}{dx}\right) - (l_3 - l_1\mu_1 - l_2\mu_2)\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}. \quad (12.41)$$

În electrochimie se introduc numere de transport prin relaţiile

$$t_i = \left(\frac{z_iY_i}{z_1Y_1 + z_2Y_2}\right)_{\frac{dT}{dx}=0,\ \frac{d\mu_i}{dx}=0}, \quad i = 1,2. \quad (12.42)$$

Folosind relaţiile (12.37) şi (12.38), pentru t_1 şi t_2 găsim

$$\frac{t_1}{z_1} = \frac{l_1}{z_1l_1 + z_2l_2}, \quad \frac{t_2}{z_2} = \frac{l_2}{z_1l_1 + z_2l_2}. \quad (12.43)$$

După cum se vede din ecuaţia de definiţie (12.42), t_i reprezintă partea curentului transportată de ionii i într-o soluţie de electrolit în care T şi μ_i au aceleaşi valori în diferitele puncte ale soluţiei.

Să introducem mărimile

$$Q_1 = \left(\frac{Y_U}{Y_1}\right)_{X_U=Y_2=0}, \qquad Q_2 = \left(\frac{Y_U}{Y_2}\right)_{X_U=Y_1=0}. \quad (12.44)$$

Q_i ne dă energia transportată de un mol de ion de felul i într-o soluţie în care temperatura este constantă şi nu există un curent al ionilor k.

Pe baza ecuaţiilor (12.38), pentru Q_1 şi Q_2 găsim expresiile

$$Q_1 = \frac{L_{22}L_{u1} - L_{21}L_{u2}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}, \qquad Q_2 = \frac{L_{11}L_{u2} - L_{12}L_{u1}}{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}. \quad (12.45)$$

Se poate demonstra, prin simplă substituţie, că are loc identitatea

$$\frac{l_3}{z_1l_1 + z_2l_2} = \frac{t_1Q_1}{z_1} + \frac{t_2Q_2}{z_2}.$$

Folosind cele precedente, ecuaţia fundamentală (12.41) se poate scrie în forma

$$F\frac{d\varphi}{dx} = -\left(\frac{t_1}{z_1}\frac{d\mu_1}{dx} + \frac{t_2}{z_2}\frac{d\mu_2}{dx}\right) - \left[\left(\frac{t_1}{z_1}Q_1 + \frac{t_2}{z_2}Q_2\right) - \left(\frac{t_1}{z_1}\mu_1 + \frac{t_2}{z_2}\mu_2\right)\right]\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}. \quad (12.46)$$

Dar pentru $d\mu_1$ şi $d\mu_2$ avem

$$d\mu_i = -\overline{S}_i\,dT + RT\,d\ln a_i.$$

Folosind relația (12.46) și introducînd expresiile $Q_i^* = Q_i - \bar{H}_i$, ajungem la ecuația

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{F}\left(\frac{t_1}{z_1}\frac{d\ln a_1}{dx} + \frac{t_2}{z_2}\frac{d\ln a_2}{dx}\right) - \left(\frac{t_1 Q_1^*}{z_1 F} + \frac{t_2 Q_2^*}{z_2 F}\right)\frac{1}{T}\frac{dT}{dx}. \quad (12.47)$$

Primul termen din membrul al doilea al ecuației ne dă tocmai *potențialul de difuzie*, iar termenul al doilea ne dă *potențialul de termodifuzie*.

În cele ce urmează vom stabili încă cîteva relații referitoare la starea staționară caracterizată prin $Y_1 = Y_2 = 0$. În acest caz avem

$$\begin{aligned} L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{1u}X_U &= 0, \\ L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{2u}X_U &= 0. \end{aligned} \quad (12.48)$$

Avînd în vedere relațiile (12.45) ajungem la următoarele ecuații :

$$\begin{aligned} L_{1u} &= L_{11}Q_1 + L_{12}Q_2, \\ L_{2u} &= L_{21}Q_1 + L_{22}Q_2. \end{aligned}$$

Folosind aceste relații, ecuațiile (12.48) pot fi scrise în forma

$$\begin{aligned} L_{11}(X_1 + Q_1X_U) + L_{12}(X_2 + Q_2X_U) &= 0, \\ L_{21}(X_1 + Q_1X_U) + L_{22}(X_2 + Q_2X_U) &= 0. \end{aligned} \quad (12.49)$$

Deoarece $L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}$ este diferit de zero, prin rezolvarea sistemului de ecuații omogene (12.49) ajungem la relațiile

$$\begin{aligned} X_1 + Q_1X_U &= 0, \\ X_2 + Q_2X_U &= 0. \end{aligned}$$

Dacă se introduc în aceste ecuații expresiile lui X_1, X_2 și X_U, găsim

$$-\frac{d\mu_1}{dx} + \frac{\mu_1}{T}\frac{dT}{dx} - z_1F\frac{d\varphi}{dx} - \frac{Q_1}{T}\frac{dT}{dx} = 0,$$

$$-\frac{d\mu_2}{dx} + \frac{\mu_2}{T}\frac{dT}{dx} - z_2F\frac{d\varphi}{dx} - \frac{Q_2}{T}\frac{dT}{dx} = 0.$$

Din aceste ecuații rezultă

$$\begin{aligned} RT\frac{d\ln a_1}{dx} + \frac{Q_1^*}{T}\frac{dT}{dx} + z_1F\frac{d\varphi}{dx} &= 0, \\ RT\frac{d\ln a_2}{dx} + \frac{Q_2^*}{T}\frac{dT}{dx} + z_2F\frac{d\varphi}{dx} &= 0, \end{aligned} \quad (12.50)$$

unde $Q_i^* = Q_i - \bar{H}_i = Q_i - \mu_i - T\bar{S}_i$.

Să eliminăm pe $d\varphi/dx$ din ecuațiile (12.50). În acest scop înmulțim prima ecuație cu z_2, cea de-a doua cu z_1 și scădem ecuațiile găsite. În cazul cînd soluția este ideală, pentru cei doi ioni găsim

$$RT\left(z_2\frac{d\ln N_1}{dx}-z_1\frac{d\ln N_2}{dx}\right)=-\frac{z_2Q_1^*-z_1Q_2^*}{T}\frac{dT}{dx}. \qquad (12.51)$$

Din principiul electroneutralității rezultă că

$$z_1N_1+z_2N_2=0.$$

Prin urmare, pentru dN_2 avem $dN_2=-\frac{z_1}{z_2}dN_1$. Avînd în vedere acest fapt, din ecuația (12.51) obținem

$$RT\left(z_2\frac{dN_1}{N_1dx}+\frac{z_1^2}{N_2z_2}\frac{dN_1}{dx}\right)=\frac{RT}{z_2N_1N_2}(z_2^2N_2+z_1^2N_1)\frac{dN_1}{dx}=$$

$$=-\frac{z_2Q_1^*-z_1Q_2^*}{T}\frac{dT}{dx}.$$

Din relația $z_1N_1+z_2N_2=0$, prin înmulțire cu z_1, găsim $z_1^2N_1+z_1z_2N_2=0$.

Deci expresia $z_2^2N_2+z_1^2N_1$ se poate scrie sub forma

$$z_2^2N_2-z_1z_2N_2=z_2N_2(z_2-z_1).$$

Pe de altă parte, este valabilă relația

$$z_1z_2N_1+z_2^2N_2=0.$$

Prin urmare expresia $z_1^2N_1+z_2^2N_2$ este egală cu $z_1N_1(z_1-z_2)$.

Folosind aceste relații ajungem la ecuația

$$\frac{d\ln N_1}{dT}=-\frac{1}{RT^2}\frac{Q_1^*z_2-Q_2^*z_1}{z_1-z_2}.$$

Această ecuație exprimă faptul că, într-un sistem în care temperatura variază, se produce o *separare a ionilor*.

În cele ce urmează vom da expresia *coeficientului de difuzie*.

Dacă soluția are o comportare ideală și în sistem temperatura este constantă, densitatea de curent referitoare la ionul 1 respectiv 2 este

$$Y_1=L_{11}\left(-\frac{RT}{c_1}\frac{dc_1}{dx}-z_1F\frac{d\varphi}{dx}\right), \qquad (12.52)$$

$$Y_2=L_{22}\left(-\frac{RT}{c_2}\frac{dc_2}{dx}-z_2F\frac{d\varphi}{dx}\right),$$

c_1, c_2 fiind concentrațiile ionilor. Mobilitatea ionilor este dată de expresiile

$$u_1=\frac{L_{11}z_1F}{c_1}, \qquad u_2=\frac{L_{22}z_2F}{c_2}.$$

Avînd în vedere că pe baza principiului electroneutralităţii avem

$$z_1 Y_1 + z_2 Y_2 = 0,$$

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = 0,$$

găsim

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{RT}{F}\frac{u_1 z_2 + u_2 z_1}{z_1 z_2 (u_1 + u_2)}\frac{dc_1}{c_1 dx}.$$

Înlocuind expresia găsită în relaţiile (12.52), obţinem

$$Y_1 = -\frac{RT}{F}\frac{u_1 u_2 (z_2 - z_1)}{(u_1 + u_2) z_1 z_2}\frac{dc_1}{dx}, \qquad Y_2 = -\frac{RT}{F}\frac{u_1 u_2 (z_2 - z_1)}{(u_1 + u_2) z_1 z_2}\frac{dc_2}{dx}.$$

Se vede că atît Y_1, cît şi Y_2, pot fi daţi sub forma

$$Y_1 = -D\frac{dc_1}{dx}, \qquad Y_2 = -D\frac{dc_2}{dx}, \qquad D = \frac{RT}{F}\frac{u_1 u_2 (z_2 - z_1)}{(u_1 + u_2) z_1 z_2},$$

unde D este coeficientul de difuzie. Se vede că acest coeficient are aceeaşi valoare pentru cei doi ioni.

§ 12.10. FENOMENUL TERMOELECTRIC

În legătură cu fenomenul termoelectric sînt cunoscute trei efecte: apariţia forţei termice, efectul Peltier şi efectul Thomson.

Dacă din două metale se formează un circuit închis şi punctele de contact se aduc la temperaturi diferite (T_1 şi T_2) se va induce o forţă electromotoare, prin urmare va apare un curent electric. Dacă, la diferenţa de temperatură dT, apare o forţă electromotoare dE_m, mărimea

$$\varepsilon = \frac{dE_m}{dT}$$

ne dă mărimea forţei termoelectrice. Forţa termoelectrică se exprimă în unităţi de 1V/grad.

Dacă prin suprafaţa de contact a două metale trece cantitatea de electricitate Q şi suprafaţa de contact se ţine la temperatură constantă, are loc între mediul înconjurător şi sistem un schimb de energie prin efect termic. Schimbul de energie este dat de expresia

$$W = \Pi Q.$$

Acest efect se numeşte efect Peltier. Schimbul de energie este deci proporţional cu cantitatea de electricitate ce trece prin suprafaţa de separare. Factorul de proporţionalitate depinde de natura metalelor şi de temperatură.

Dacă printr-un conductor omogen, în care temperatura este constantă trece un curent, pe lîngă căldura Joule se formează şi căldura dată prin relaţia

$$W = \mu\,(\vec{J},\ \text{grad}\ T).$$

Cantitatea de căldură formată (sau mai precis schimbul de energie între sistem şi mediul înconjurător pentru temperatură constantă) se dă de obicei pentru unitatea de volum şi unitatea de timp. Coeficientul μ se numeşte coeficientul lui Thomson.

Să ne ocupăm cu tratarea teoretică a acestor fenomene. Dacă introducem mărimea $\zeta = \mu/N$, forţele pot fi date prin expresiile

$$\vec{X}_U = -\frac{1}{T}\,\text{grad}\ T, \qquad \vec{X}_e = \vec{E} + T\,\text{grad}\,\frac{\zeta}{eT},$$

unde $\vec{X}_e$ este forţa care întreţine curentul de electroni. Pe baza relaţiilor lui Onsager, se poate scrie

$$\vec{Y}_U = -\frac{L_{11}}{T}\,\text{grad}\ T + L_{12}\left(\vec{E} + T\,\text{grad}\,\frac{\zeta}{eT}\right), \tag{12.53}$$

$$\vec{Y}_e = -\frac{L_{21}}{T}\,\text{grad}\ T + L_{22}\left(\vec{E} + T\,\text{grad}\,\frac{\zeta}{eT}\right). \tag{12.54}$$

Din ecuaţia a doua putem exprima pe $\vec{E}$ (vectorul de intensitate a cîmpului electric)

$$\vec{E} = \frac{\vec{Y}_e}{L_{22}} + \left(\frac{L_{21}}{L_{22}} + \frac{\zeta}{e}\right)\frac{\text{grad}\ T}{T} - \text{grad}\,\frac{\zeta}{e}. \tag{12.55}$$

În această ecuaţie semnificaţia fizică a coeficienţilor poate fi dată foarte uşor. Dacă substanţa este omogenă, şi în conductor nu există diferenţă de temperatură, membrul al doilea al ecuaţiei se reduce la primul termen. Regăsim astfel legea lui Ohm în forma ei diferenţială. Din acest fapt rezultă că L_{22} este tocmai conductibilitatea specifică a substanţei, notată cu σ.

În cazul cînd un conductor nu este omogen, $\vec{Y}_e = 0$ şi grad $T = 0$, găsim

$$\vec{E} = -\,\text{grad}\,\frac{\zeta}{e} = -\,\text{grad}\ V.$$

De unde rezultă că $V = \zeta/e$. Neomogeneităţii de materie, care se manifestă prin faptul că ζ depinde de loc, îi corespunde un cîmp electric în care potenţialul este proporţional cu ζ. Aceasta se manifestă foarte clar în cazul cînd se pun în contact două metale de natură diferită. Din cele

precedente rezultă că trebuie să apară un potențial de contact, dat prin expresia

$$V_2 - V_1 = \frac{\zeta_2 - \zeta_1}{e},$$

unde ζ_2 este potențialul chimic pentru metalul 2, iar ζ_1 este potențialul chimic al electronului referitor la metalul 1.

Să ne mai ocupăm de semnificația fizică a termenului al doilea. El exprimă faptul că, dacă într-un conductor omogen temperatura variază cu locul, apare un cîmp electric. În cazul unui conductor, între capetele acestuia apare o diferență de potențial — o forță electromotoare. Experiența arată că forța electromotoare care apare este proporțională cu diferența de temperatură. Aceasta arată că coeficientul

$$\varepsilon = -\frac{1}{T}\left(\frac{L_{12}}{L_{22}} + \frac{\zeta}{e}\right) \tag{12.56}$$

este tocmai *forța termoelectrică* amintită în cele precedente.

Astfel ecuația (12.55) poate fi scrisă sub forma

$$\vec{E} = \frac{\vec{Y}_e}{\sigma} - \varepsilon \operatorname{grad} T - \operatorname{grad} \frac{\zeta}{e}.$$

Această ecuație mai poate fi scrisă și sub forma

$$\vec{Y}_e = \sigma(\vec{E} + \vec{E}_e), \qquad \text{unde } \vec{E}_e = \varepsilon \operatorname{grad} T + \operatorname{grad} \frac{\zeta}{e}.$$

$\vec{E}_e$ este intensitatea cîmpului electric „interior".

Din ecuațiile (12.53) și (12.54), prin eliminarea lui $\vec{E}$, găsim

$$\vec{Y}_U = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}\,T} \operatorname{grad} T + \frac{L_{12}}{L_{22}} \vec{Y}_e. \tag{12.57}$$

Dacă $\vec{Y}_e = 0$, ecuația (12.57) ne dă ecuația lui Fourier referitoare la propagarea căldurii. Coeficientul

$$k = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}\,T}$$

este tocmai coeficientul de conductibilitate termică. Dacă temperatura nu variază în interiorul conductorului, la trecerea unui curent cu densitatea $\vec{Y}_e$, conductorul pierde energie prin efect termic din două motive:

1) datorită efectului Peltier (pentru acest caz avem $\vec{Y}_U = -\Pi\vec{Y}_e$);

3) datorită neomogenității materiei. Schimbul de energie datorită acestui fapt este dat de expresia

$$-\frac{\zeta}{e}\,Y_e.$$

Prin urmare, pentru temperatură constantă avem

$$\vec{Y}_U = -\left(\Pi + \frac{\zeta}{e}\right)\vec{Y}_e.$$

Din acest motiv, pe baza ecuației (12.57), găsim

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = -\left(\Pi + \frac{\zeta}{e}\right),$$

deci

$$L_{12} = -\sigma\left(\Pi + \frac{\zeta}{e}\right). \tag{12.58}$$

Avînd în vedere relația (12.56), precum relația (12.58), găsim

$$\Pi = Te.$$

Am ajuns astfel la o relație fundamentală referitoare la efectul termoelectric.

Să ne ocupăm de efectul Thomson. Legea de conservare a energiei ne dă

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div}\vec{W} + (\vec{J}, \vec{E}) - \varphi \operatorname{div}\vec{J}.$$

Folosind expresia lui $\vec{W}$ găsim

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \operatorname{div}(k \operatorname{grad} T) + \left(\frac{d\Pi}{dT} - \varepsilon\right)(\vec{Y}_e, \operatorname{grad} T) + \frac{1}{\sigma}\,Y_e^2.$$

Termenul al treilea ne dă căldura lui Joule, iar termenul al doilea ne dă „căldura" lui Thomson. Se vede că coeficientul lui Thomson μ este legat de Π și ε prin relația

$$\mu = \frac{d\Pi}{dT} - \varepsilon.$$

§ 12.11. CINETICA REACȚIILOR CHIMICE

Să examinăm o reacție simplă de tipul

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4.$$

Dacă în intervalul de timp dt au loc dn reacţii spunem că reacţia decurge cu viteza

$$v = \frac{dn}{dt}.$$

Să examinăm o reacţie simplă, bimoleculară. În acest caz ν_1 şi ν_2 au o valoare egală cu unitatea. Reacţia este rezultatul ciocnirii a două molecule. Să mai presupunem că şi reacţia inversă este bimoleculară (avem $\nu_3 = \nu_4 = 1$).

În cazul cînd amestecul în care decurge reacţia este un amestec cu comportare perfectă — după cum arată experienţa — viteza procesului este dată de relaţia

$$v = \vec{k}\, p_{A_1} p_{A_2} - \overleftarrow{k}\, p_{A_3} p_{A_4}. \tag{12.59}$$

După un interval de timp bine determinat, se stabileşte în sistem un echilibru dinamic, în care viteza reacţiei directe şi inverse va fi egală. Pentru această stare avem

$$\frac{p^0_{A_3} p^0_{A_4}}{p^0_{A_1} p^0_{A_2}} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_p.$$

Se vede că raportul celor două constante de viteză este egal cu constanta de echilibru.

Să introducem în expresia vitezei de reacţie *afinitatea*. Afinitatea reacţiei este dată de expresia

$$A = RT\left(\ln K_p - \ln \frac{p_{A_3} p_{A_4}}{p_{A_1} p_{A_2}}\right).$$

Din această ecuaţie se vede că

$$p_{A_3} p_{A_4} = p_{A_1} p_{A_2} K_p \exp\left(-\frac{A}{RT}\right).$$

Ţinînd seama că

$$K_p = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}},$$

din relaţia (12.59) găsim

$$v = \vec{k}\, p_{A_1} p_{A_2}\left[1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right)\right]. \tag{12.60}$$

Dar $\vec{k}\, p_{A_1} p_{A_2}$ dă tocmai viteza de reacţie care decurge în direcţia indicată de săgeata din sus. În starea de echilibru $\vec{k}\, p_{A_1} p_{A_2}$ are o valoare bine determinată v_0. Dacă sîntem în apropierea stării de echilibru mai putem afirma

că A are valoare mică faţă de RT. Din ecuaţia (12.60), găsim în bună aproximaţie,

$$v = \frac{v_0}{RT} A.$$

Deci, dacă starea sistemului este apropiată de starea de echilibru, viteza de reacţie este proporţională cu afinitatea.

Cercetările în legătură cu cinetica reacţiilor chimice au dus la rezultate foarte interesante. S-a demonstrat că reacţia are loc (la reacţiile simple bimoleculare) în două trepte. Din moleculele A_1 şi A_2 se formează un complex critic A_{12} (pirmul proces), care se disociază în particulele A_3, A_4. La tratarea problemei se presupune deci că în sistem se află particulele A_1, A_2, A_3, A_4, A_{12}. Se presupune că în sistem au loc procesele

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_{12},$$

$$A_{12} \rightleftarrows A_3 + A_4.$$

În starea de echilibru concentraţiile particulelor au valori constante (pentru fiecare component în parte).

BIBLIOGRAFIE

1. KELVIN, Math. and. Phys. Papers, **I**, 232 (1851).
2. H. HELMHOLTZ, Wied. Ann., **3**, 201 (1878).
3. W. NERNST., Zs. f. phys. Chem., **4**, 129 (1889).
4. E. D. EASTMAN, Journ. Am. Chem. Soc., **48**, 1482 (1926); **49**, 794 (1927); **50**, 283 (1928).
5. G. van LEBERGHE, Bull. de Belg. (5), **11**, 241 (1925).
6. E. JOUGUET, Ann. d. Phys., **5**, 5 şi 470 (1926).
7. N. RASHEVSCHI, Phys. Rev. (2), **33**, 641 (1929); Zs. f. Phys., **54**, 736 (1929); **60**, 237 (1930).
8. C. WAGNER, Ann. d. Phys. (5), **3**, 629 (1929); **6**, 370 (1930).
9. L. ONSAGER, Phys. Rev. (2), **35**, 666 (1930); **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
10. F. R. BICHOWSCHY, Ch. W. WILSON, Phys. Rev., **33**, 851 (1929).
11. L. ONSAGER, R. M. FUOSS, Journ. phys. chem., **36**, 2689 (1932).
12. MOTOYOSI SUGITA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3), **14**, 579 (1932); **14**, 636 (1932); **15**, 12(1933).
13. B. BRUŽS, Zs. f. Electrochem., **39**, 642 (1933).
14. G. S. HARTLEY, Trans. Farad. Soc. **27**, 10, (1931); Phil. Mag., **12**, 473 (1931).
15. O. C. BRIDGMAN, *Thermodynamics of Electrical Phenomena in Metals*. London, 1934.
16. A. LIÉNARD, C. R. Acad. Sci. Paris., **199**, 838 (1934).
17. B. BRUŽS, Proc. Roy. Soc. London (A), **151**, 640 şi 651 (1935).
18. A. R. UBBELOHDE, Trans. Farad. Soc., **33**, 599 (1937).
19. W. MEISSNER, Ann. d. Phys., **32**, 115 (1938).
20. B. V. DERIAGIN-SIDORENKOV, Compt. Rend. SSSR, **32**, 622 (1941).
21. P. W. BRIDGMAN, *The Nature of Thermodynamics*. Harvard (1941).
22. J. E. VERSCHAFFELT, Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg., **28**, 436, 455, 276 şi 490 (1942); **30**, 330 (1944); **34**, 126 (1948).
23. I. PRIGOGINE, *Etude Thermodynamique des Phénomènes Irreversibles*. Desoer, Liège, 1947.
24. K. G. DENBIGH, *The Thermodynamics of the Steady State*, London-New York, 1951.
25. К. Г. ДЕНБИГ, *Термодинамика стационарных необратимых процессов*. Москва, 1954.
26. S. R. de GROOT, *Thermodynamics of irreversible processes*. Amsterdam, 1951.
27. Л. ЛАНДАУ, Е. ЛИФШИЦ, *Статистическая физика*. Москва-Ленинград, 1951.
28. К. ПОПОВ, ЖЭТФ, **28**, *3*, 257, (1955); ДАН СССР, **106**, *3*, 422, (1956).
29. ХРИСТО КАРАНИКОЛОВ, ЖЭТФ, **28**, *3*, 283 (1955).
30. В. А. ЛОМАКИН, Прикладная математика и механика, **19**, *2*, 244 (1955).
31. A. SOMMERFELD, *Thermodynamik und Statistik*. Wiesbaden, 1952.

CAPITOLUL XIII

CÎTEVA PROBLEME DE TERMODINAMICĂ TEHNICĂ

TERMODINAMICA GAZULUI ÎN MIȘCARE

§ 13.1. RELAȚII FUNDAMENTALE

Pentru mișcarea unui gaz pot fi deduse mai multe relații fundamentale.

Ecuația continuității este expresia matematică a principiului conservării materiei. Să stabilim această ecuație. Presupunem că mișcarea gazului este irotațională și mișcarea nu este turbulentă. Densitatea gazului depinde de coordonatele spațiale și de timp. În fiecare punct al gazului în mișcare poate fi dat un vector de viteză $\vec{v}$ (pentru un moment bine determinat). Dacă ne mărginim la o parte a spațiului în care are loc mișcarea, putem afirma că variația cantității de materie într-un domeniu al spațiului este egală cu cantitatea de materie care, în decursul mișcării gazului, a intrat prin suprafața de separare. Deoarece în cazul mișcării gazului densitatea de curent de materie este dată de $\rho\vec{v}$, avem ecuația

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int \rho dV = \int \operatorname{div}(\rho\vec{v})\, dV,$$

de unde

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho\vec{v}) = 0. \qquad (13.1)$$

Ecuația dedusă este ecuația de continuitate.

Pentru a descrie mișcarea se folosesc *ecuațiile de mișcare*. Dacă componentele vectorului de viteză se notează cu v_x, v_y, v_z și pre-

siunea cu p, ecuațiile de mișcare de tip Euler pot fi scrise sub forma

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x},$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y}, \qquad (13.2)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z}.$$

În cazul mișcării staționare, cînd ρ și $\vec{v}$ depind numai de x, y, z, din ecuațiile de mișcare de tip Euler găsim ecuația care exprimă *legea conservării energiei*,

$$d\left(\frac{v^2}{2}\right) = -\frac{1}{\rho} dp. \qquad (13.3)$$

Pe lîngă ecuațiile de mai sus, trebuie să ne folosim de ecuația de stare a gazului (pentru un gaz ideal ecuația $p = \rho RT$), precum și de condiții referitoare la variațiile de stare ce au loc în sistem.

În cele ce urmează vom examina numai cazul cînd un gaz curge printr-o conductă a cărei secțiune transversală este relativ mică față de lungimea conductei. În acest caz, în bună aproximație, putem să luăm în considerare numai variațiile care au loc de-a lungul axei conductei. Fie s coordonata luată de-a lungul acestei axe. Presupunînd că starea sistemului este staționară putem stabili următoarele ecuații:

1) *Ecuația de continuitate*. Dacă v este valoarea absolută a vitezei de curgere, F secțiunea conductei, iar ρ densitatea gazului, pe baza ecuației (13.1) se poate scrie

$$\rho F v = \text{const.},$$

de unde rezultă

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dF}{F} + \frac{du}{u} = 0. \qquad (13.4)$$

2) *Ecuația conservării energiei*,

$$d\left(\frac{v^2}{2}\right) = -\frac{1}{\rho} dp.$$

3) *Ecuația de stare a gazului*,

$$p = \rho RT. \qquad (13.5)$$

Să presupunem că variaţiile care au loc în sistem decurg în mod adiabatic. Pentru mişcare, în acest caz, avem ecuaţiile

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\varkappa} = \frac{p}{p_0}, \tag{13.6}$$

$$T\rho_0^{\varkappa-1} = T_0\,\rho^{\varkappa-1}. \tag{13.7}$$

§ 13.2. PROBLEME LEGATE DE CURGEREA GAZELOR ÎN CONDUCTE

A. Variaţia temperaturii într-o conductă adiabatic izolată. Un gaz cu temperatura T_0 şi presiunea p_0 se află într-un rezervor. Rezervorului i se ataşează o conductă izolată adiabatic de mediul înconjurător. Temperatura gazului care curge printr-o conductă va fi mai mică decît temperatura lui din rezervor. Să arătăm acest fapt. Pe baza ecuaţiei de energie, avînd în vedere că procesul este adiabatic, găsim

$$\frac{v^2}{2} + \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\frac{p_0}{\rho_0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} = \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\frac{p_0}{\rho_0}.$$

Avînd în vedere că $\varkappa = C_p/C_V$, $M(c_p - c_V) = R$ (M este greutatea moleculară c_p, c_V sînt căldurile specifice pentru presiune, respectiv volum constant), găsim

$$\frac{v^2}{2} + c_p T = c_p T_0. \tag{13.8}$$

Din această relaţie se vede că cu cît este mai mare viteza de curgere a gazului cu atît temperatura ei este mai mică. Relaţia (13.8) arată că în decursul mişcării (dacă viteza de curgere variază) are loc o transformare a mişcării termice în mişcare mecanică şi invers.

B. Viteza de propagare a sunetului în gaze. Vom arăta că pentru o viteză bine determinată, într-o conductă cu secţiunea constantă, pot să apară perturbaţii staţionare de presiune, viteză şi densitate. Să notăm aceste perturbaţii (variaţii) cu dp, dv, $d\rho$. Dacă secţiunea conductei nu variază, ecuaţia de continuitate are forma

$$\frac{dv}{v} + \frac{d\rho}{\rho} = 0.$$

Din ecuaţia (13.3) obţinem

$$v\,dv + \frac{dp}{\rho} = 0.$$

Din aceste ecuaţii găsim

$$v^2 = \frac{\frac{dp}{\rho}}{\frac{d\rho}{\rho}} = \frac{dp}{d\rho}.$$

Pentru a calcula valoarea lui $dp/d\rho$, trebuie să cunoaştem funcţia $p = p(\rho)$. Pentru procese adiabatice avem

$$p = \rho^{\varkappa} \frac{p_0}{\rho_0^{\varkappa}}.$$

Folosind această relaţie, găsim

$$\frac{dp}{d\rho} = \varkappa \rho^{\varkappa-1} \frac{p_0}{\rho_0^{\varkappa}} = \varkappa \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\varkappa} \frac{p_0}{\rho} = \varkappa \frac{p}{\rho} = \varkappa RT.$$

Pentru v avem deci

$$v = \sqrt{\varkappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\varkappa RT}.$$

Dacă observatorul se mişcă o dată cu lichidul, avînd viteza v, constată o undă de presiune. În natură întîlnim astfel de unde, de exemplu undele sonore. Viteza v poate să fie deci numai viteza de propagare a sunetului, pe care o vom nota cu a. Deci

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\varkappa RT}. \tag{13.9}$$

§ 13.3. DIFERITELE FORME ALE ECUAŢIEI DE ENERGIE

În paragraful precedent am scris ecuaţia de energie sub forma

$$\frac{v^2}{2} + c_p T = c_p T_0.$$

Folosind ecuaţia de stare din această relaţie obţinem

$$\frac{v^2}{2} + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \frac{p}{\rho} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \frac{p_0}{\rho_0}. \tag{13.10}$$

Dacă se introduce în această relaţie viteza sunetului în rezervor, respectiv a gazului în mişcare (cu viteza v) obţinem

$$\frac{v^2}{2} + \frac{1}{\varkappa - 1} a^2 = \frac{1}{\varkappa - 1} a_0^2.$$

Înmulțind cele două părți ale ecuației cu $\varkappa - 1$ obținem

$$\frac{\varkappa - 1}{2} v^2 + a^2 = a_0^2 . \tag{13.11}$$

Pe baza ecuației (13.10) poate fi dată viteza maximă care poate fi atinsă. Viteza maximă se obține cînd expansiunea se face pînă la o presiune practic egală cu zero. Pentru v_{max} avem

$$v_{max}^2 = \frac{2}{\varkappa - 1} a_0^2 .$$

Am văzut în cele precedente, că o dată cu mărirea vitezei, temperatura scade. Cu scăderea temperaturii scade însă viteza de propagare a sunetului. Se ajunge deci la o stare în care viteza de propagare va fi egală cu viteza de curgere. Să calculăm viteza sunetului pentru această stare. Să notăm viteza căutată cu a^*. Pentru această viteză avem ecuația

$$\frac{a^{*2}}{2} + \frac{1}{\varkappa - 1} a^{*2} = \frac{a_0^2}{\varkappa - 1} .$$

Din această ecuație rezultă

$$\frac{a^{*2}(\varkappa + 1)}{2} = a_0^2 . \tag{13.12}$$

Dacă $\varkappa = 1{,}4$, avem $a^* = 0{,}913\ a_0$.

În dinamica gazelor se folosește o mărime foarte importantă, *numărul lui Mach*, definit prin

$$M = \frac{v}{a} ,$$

unde v este viteza locală de curgere și a viteza locală de propagare a sunetului. Din ecuația (13.11), prin împărțirea acestuia cu a_0^2, găsim

$$\frac{\varkappa - 1}{2} \left(\frac{v}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 = 1. \tag{13.13}$$

Folosind relația (13.12) să introducem în loc de a_0 mărimea a^*. În acest caz obținem

$$\frac{\varkappa - 1}{\varkappa + 1} \left(\frac{v}{a^*} \right)^2 + \frac{2}{\varkappa + 1} \left(\frac{a}{a^*} \right)^2 = 1.$$

Deoarece $a^2 = \sqrt{\varkappa RT}$, $a_0^2 = \sqrt{\varkappa RT_0}$, avem

$$\left(\frac{a}{a_0} \right)^2 = \frac{T}{T_0} .$$

Dacă se foloseşte această relaţie, din ecuaţia (13.13) găsim

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\varkappa - 1}{2} M^2. \tag{13.14}$$

Dacă se iau în considerare relaţiile (13.6) şi (13.7), referitoare la procesele adiabatice, obţinem

$$\frac{p_0}{p} = \left(1 + \frac{\varkappa - 1}{2} M^2\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}, \tag{13.15}$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left(1 + \frac{\varkappa - 1}{2} M^2\right)^{\varkappa - 1}. \tag{13.16}$$

În acest paragraf am stabilit mai multe forme ale ecuaţiei de energie. Aceste formule vor fi folosite în paragraful care urmează.

§ 13.4. CURENTUL DE GAZ ÎNTR-O CONDUCTĂ CU SECŢIUNE VARIABILĂ

Unui rezervor îi ataşăm o conductă cu secţiune variabilă. Gazul din rezervor are presiunea p_0 şi temperatura T_0.

Pentru a descrie mişcarea gazului, să folosim ecuaţia de energie şi ecuaţia de continuitate,

$$v\,dv + \frac{dp}{\rho} = 0, \tag{13.17}$$

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dv}{v} + \frac{dF}{F} = 0. \tag{13.18}$$

Folosind relaţia $\frac{dp}{d\rho} = a^2$, pe baza ecuaţiei (13.17) găsim

$$v\,dv + a^2 \frac{d\rho}{\rho} = 0,$$

de unde

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{v^2}{a^2}\frac{dv}{v} = -M^2 \frac{dv}{v}.$$

Din această relaţie, folosind ecuaţia (13.18), obţinem

$$(1 - M^2)\frac{dv}{v} = -\frac{dF}{F}.$$

Se pot distinge trei cazuri particulare :

a. $M > 1$. În acest caz

$$\operatorname{sgn} dv = \operatorname{sgn} dF.$$

Deci la o mărire a secțiunii viteza de curgere se mărește.

b. $M = 1$. În acest caz viteza de propagare momentană a sunetului este egală cu viteza de curgere și deci $dF = 0$.

c. $M < 1$. În acest caz

$$\operatorname{sgn} dv = -\operatorname{sgn} dF,$$

deci la o mărire a secțiunii viteza de curgere se micșorează.

Pentru cazul cînd $M = 1$, să notăm parametrii de stare ai gazului cu p^*, ρ^*, T^*. Pe baza formulelor (13.14), (13.15), (13.16) pentru această stare avem ($M = 1$) :

$$\frac{p^*}{p_0} = \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}, \tag{13.19}$$

$$\frac{\rho^*}{\rho_0} = \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{1}{\varkappa - 1}}, \tag{13.20}$$

$$\frac{T^*}{T_0} = \frac{2}{\varkappa + 1}. \tag{13.21}$$

Să calculăm cantitatea de gaz care iese din conductă într-o unitate de timp. Pe baza ecuației de energie avem

$$\frac{v^2}{2} + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\frac{p_0}{\rho_0}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\frac{p_0}{\rho_0}.$$

Din această relație se deduce

$$v = \sqrt{\frac{2\varkappa}{\varkappa - 1}\frac{p_0}{\rho_0}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right]}.$$

Avînd în vedere că

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\varkappa}},$$

pentru cantitatea de gaz care iese din conductă în unitatea de timp (cantitatea de gaz se exprimă în grame) obținem

$$m = \rho v F = F\sqrt{\frac{2\varkappa}{\varkappa - 1} p_0 \rho_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{\varkappa}}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right]}.$$

Se vede că m este o funcţie de p/p_0. Se pune problema de a găsi la ce valoare a lui p/p_0, m are valoare maximă. Pentru a răspunde la această întrebare, căutăm rădăcina ecuaţiei

$$\frac{dm}{d\left(\frac{p}{p_0}\right)} = 0.$$

După efectuarea unor calcule simple pentru rădăcina ecuaţiei de mai sus, găsim

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{2}{\varkappa + 1}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa - 1}}.$$

Avînd în vedere ecuaţia (13.19) şi ecuaţia găsită, rezultă că m are valoare maximă pentru $p = p^*$. Cu alte cuvinte m este maxim dacă presiunea la ieşirea gazului este egală cu presiunea critică.

Din ecuaţiile stabilite se mai poate da mărimea secţiunii în funcţie de p/p_0. Această problemă are o mare însemnătate practică.

MAŞINI TERMICE

§ 13.5. MAŞINI CU GAZE

Maşinile cu gaze se împart în două mari grupe: motoare cu explozie şi motoare Diesel.

a. *Motoare cu explozie.* Cel mai răspîndit tip, care aparţine acestei grupe funcţionează printr-un ciclu „izocor". Schema instalaţiei şi diagrama care reprezintă drumul procesului sînt date în figura 67.

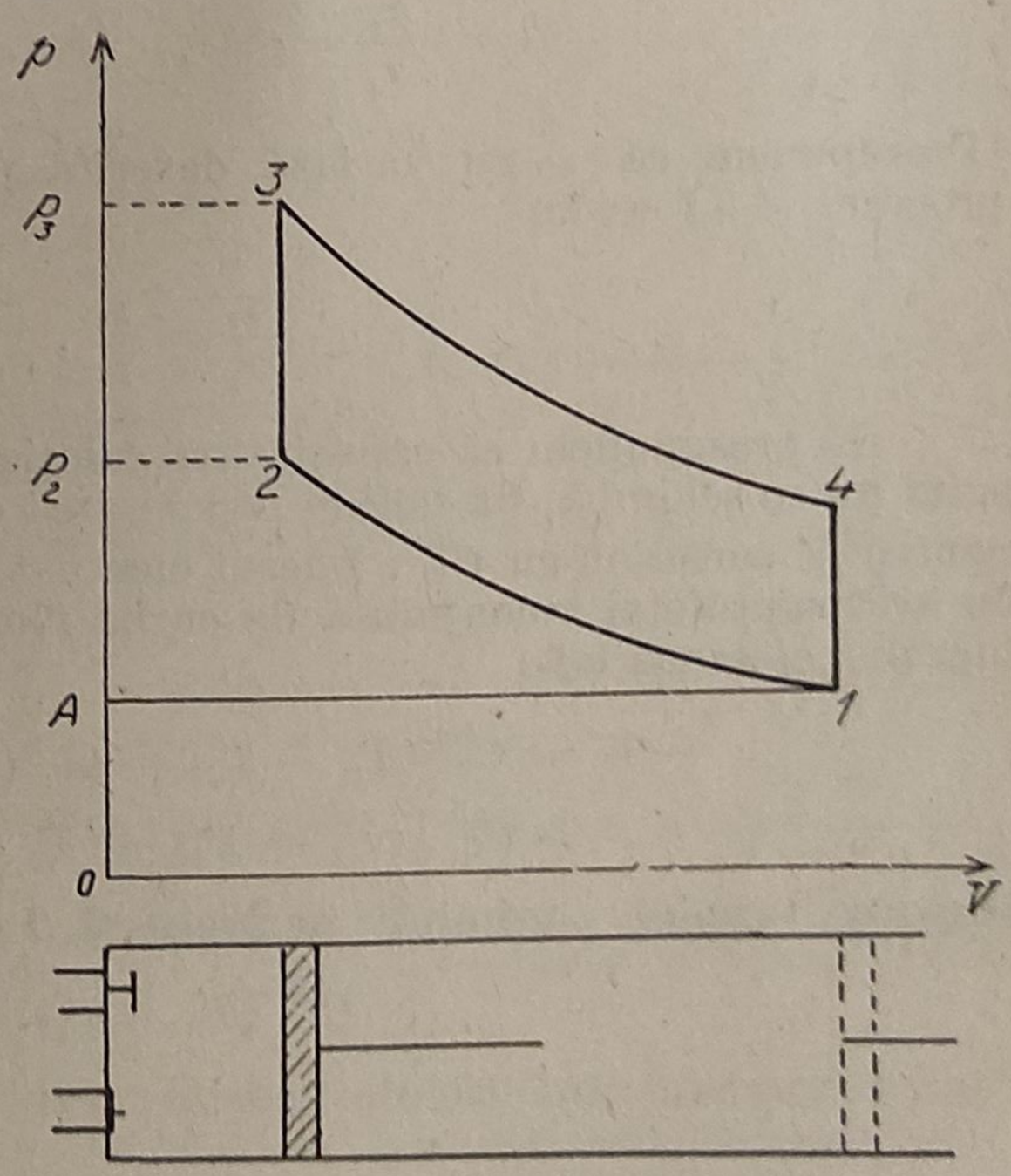


Fig. 67. — Maşina de lucru şi diagrama de funcţionare pentru motorul cu explozie.

În prima parte a ciclului (reprezentat prin segmentul $A1$) gazul de ardere şi o cantitate bine definită de aer se introduc în cilindru în mod izobar. Adiabata $1-2$ corespunde compresiei amestecului combustibil. Izocora $2-3$ corespunde arderii amestecului. Arderea poate fi considerată ca instantanee. Adiabata $3-4$ corespunde destinderii gazelor de ardere. Ciclul se continuă cu un proces izocor (drumul procesului este $4-1$) prin

care o parte a gazului trece în mediul înconjurător, pînă ce se atinge presiunea inițială. Ultima fază este îndepărtarea gazelor din cilindru (drumul transformării este *1—A*). Să calculăm randamentul mașinii. Introducem raportul de compresie, notat cu ε, prin ecuația de definiție

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}.$$

Pentru faza a doua avem

$$\frac{T_2}{T_1} = \varepsilon^{\varkappa-1}, \quad \frac{p_2}{p_1} = \varepsilon^{\varkappa}. \tag{13.22}$$

Pentru faza a treia avem

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2}.$$

Pentru transformarea *3—4* avem

$$\frac{T_3}{T_4} = \varepsilon^{\varkappa-1}, \quad \frac{p_3}{p_4} = \varepsilon^{\varkappa}. \tag{13.23}$$

(Presupunem că $\varkappa$ nu variază datorită procesului de ardere). Pentru procesul *4—1* avem

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}.$$

Să presupunem că capacitatea calorică a gazului în decursul procesului nu se schimbă. Să notăm capacitatea calorică a amestecului de gaze pentru V constant cu C_V^{am}. Lucrul efectuat de motor este egal în mărime cu aria suprafeței înconjurată de curba inchisă *1—2—3—4—1*. Expresia lucrului efectuat este

$$W = C_V^{\text{am}}(T_3 - T_4) - C_V^{\text{am}}(T_2 - T_1) =$$
$$= C_V^{\text{am}}\left[(T_3 - T_2) - (T_4 - T_1)\right].$$

Mișcarea termică, „primită“ în procesul *2—3* este

$$C_V^{\text{am}}(T_3 - T_2).$$

Pentru randamentul ciclului găsim deci

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Folosind relațiile (13.22) și (13.23) obținem

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\varkappa-1}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

b. *Motoare Diesel.* Schema instalației și drumul procesului sînt redate în figura 68. La începutul ciclului în cilindru se introduce aer. În faza a doua, pistonul comprimă aerul pînă ce presiunea lui se va mări de la p_1 pînă la p_2. Procesul de compresie *1—2* este adiabatic. Cînd se atinge starea *2*, temperatura va fi atît de mare, încît combustibilul (picăturile de ulei etc.) introdus se va aprinde și va arde. Arderea nu este un proces instantaneu. Prin urmare va avea loc un proces izobar, pînă ce procesul de ardere se termină (dreapta *2—3*). În continuare are loc o expansiune adiabatică a produșilor de ardere, pînă ce se atinge starea *4*. Pornind de la starea *4*, efectuăm un proces izocor *4—1* și apoi gazele se îndepărtează în întregime din cilindru (dreapta *1—A*).

Se poate arăta că randamentul motorului Diesel este dat de expresia

$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\varkappa-1}}{\varkappa\varepsilon^{\varkappa-1}(\rho-1)},$$

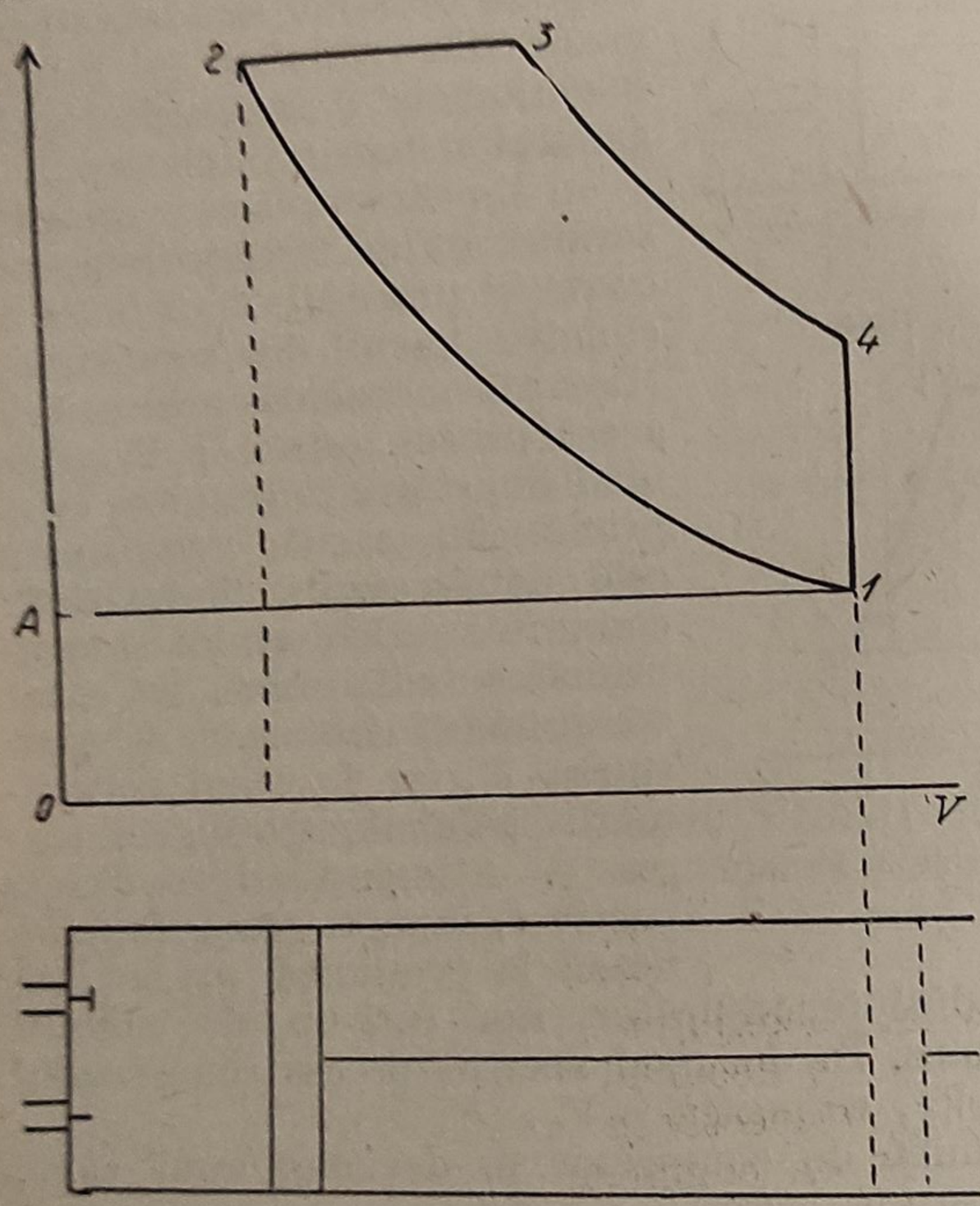


Fig. 68. — Mașina de lucru și diagrama de funcționare pentru un motor Diesel.

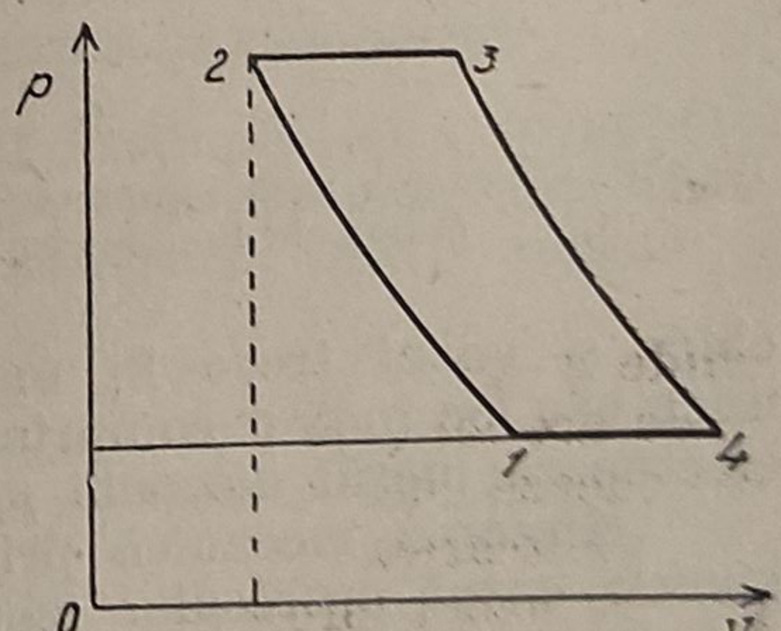


Fig. 69. — Diagrama de funcționare pentru o turbină de gaze

unde $\varepsilon = V_1/V_2$, $\rho = V_3/V_2$, ε se numește raport de compresie, iar ρ raport de expansiune. Formula de mai sus este valabilă în cazul cînd, datorită procesului *2—3*, $\varkappa$ variază într-o măsură foarte mică.

O funcționare analoagă întîlnim la turbinele cu gaze, care se compun dintr-un compresor, o cameră de ardere și o turbină de gaze. În acest caz destinderea gazului are loc pînă la atingerea presiunii exterioare. Prin urmare partea *4—1*, corespunzătoare unei transformări izocore (pentru motorul Diesel), este înlocuită printr-un proces izobar. Diagrama de funcționare este dată în figura 69.

§ 13.6. COMPRESOARE

Compresoarele sînt instalații în care presiunea gazului se mărește. Schema aparatului și diagrama de lucru a unui compresor simplu sînt date în figura 70.

Partea principală a compresorului este cilindrul, în care se mișcă un piston. Cilindrul este inzestrat cu două supape. Una din acestea lasă să intre gaz cu presiunea p_1 din mediul înconjurător în cilindru. Supapa cealaltă lasă să treacă gazul din cilindru în mediul înconjurător, dacă presiunea gazului atinge presiunea p_2.

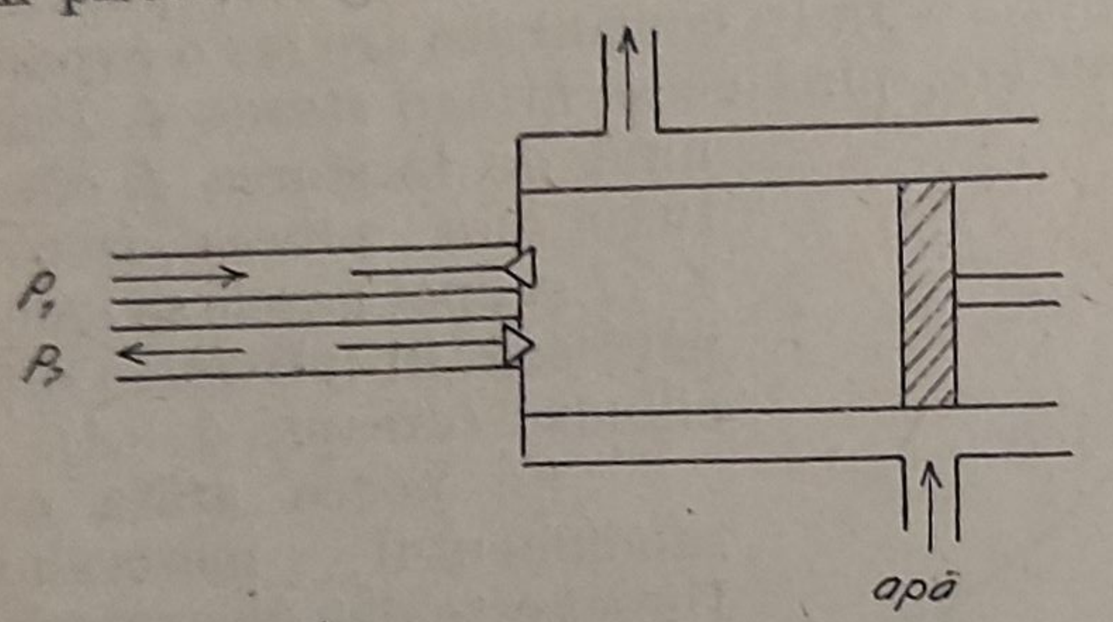


Fig. 70. – Schema unui compresor simplu și diagrama de funcționare.

La funcționarea compresorului au loc următoarele procese: în procesul *1—2* intră în cilindru gazul de comprimat. Mișcarea mecanică necesară în acest proces este $-p_1V_1$. Pornind din starea 2, gazul se comprimă. În cazul comprimării cele două cazuri limită sînt: comprimarea izotermică și comprimarea adiabatică. În cazul comprimării izoterme atingem starea *3'*, iar în cazul comprimării adiabatice atingem starea *3*. Atingînd starea *3'* respectiv *3*, supapa (care funcționează la presiunea p_2) se deschide și gazul trece în mediul înconjurător, sau într-un alt cilindru unde are loc încă o comprimare. În decursul acestui proces compresorul efectuează lucrul mecanic p_2V_2', respectiv p_2V_2.

Mișcarea mecanică primită de compresor în decursul unui ciclu, pentru cazul procesului izotermic, este

$$-p_1V_1 - \int_{V_1}^{V_2'} p\,dV + p_2V_2'.$$

Dar pentru un proces izotermic $p_1V_1 = p_2V_2'$, prin urmare pentru mișcarea mecanică primită avem

$$A = -nRT\int_{V_1}^{V_2'} \frac{dV}{V} = nRT \ln r, \text{ unde } r = \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2'}.$$

Pentru procesul adiabatic avem

$$A = -p_1V_1 - \int_{V_1}^{V_2} p\,dV + p_2V_2 = \int_{p_1}^{p_2} V\,dp = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} p_1V_1\left(r^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right),$$

unde $r = p_2/p_1$.

§ 13.7. CICLURILE MAȘINILOR TERMICE CARE LUCREAZĂ CU VAPORI DE APĂ

Instalațiile care folosesc vapori de apă se compun din următoarele părți principale:

1) *cazanul*, în care are loc evaporarea apei,

2) *turbina*, unde vaporii formați în cazan cedează mișcare mecanică,

3) *condensatorul*, în care are loc condensarea totală a vaporilor de apă (în turbină are loc o condensare parțială).

4) *pompa de apă*, care reintroduce în cazan lichidul din condensator. Schema instalației este dată în figura 71.

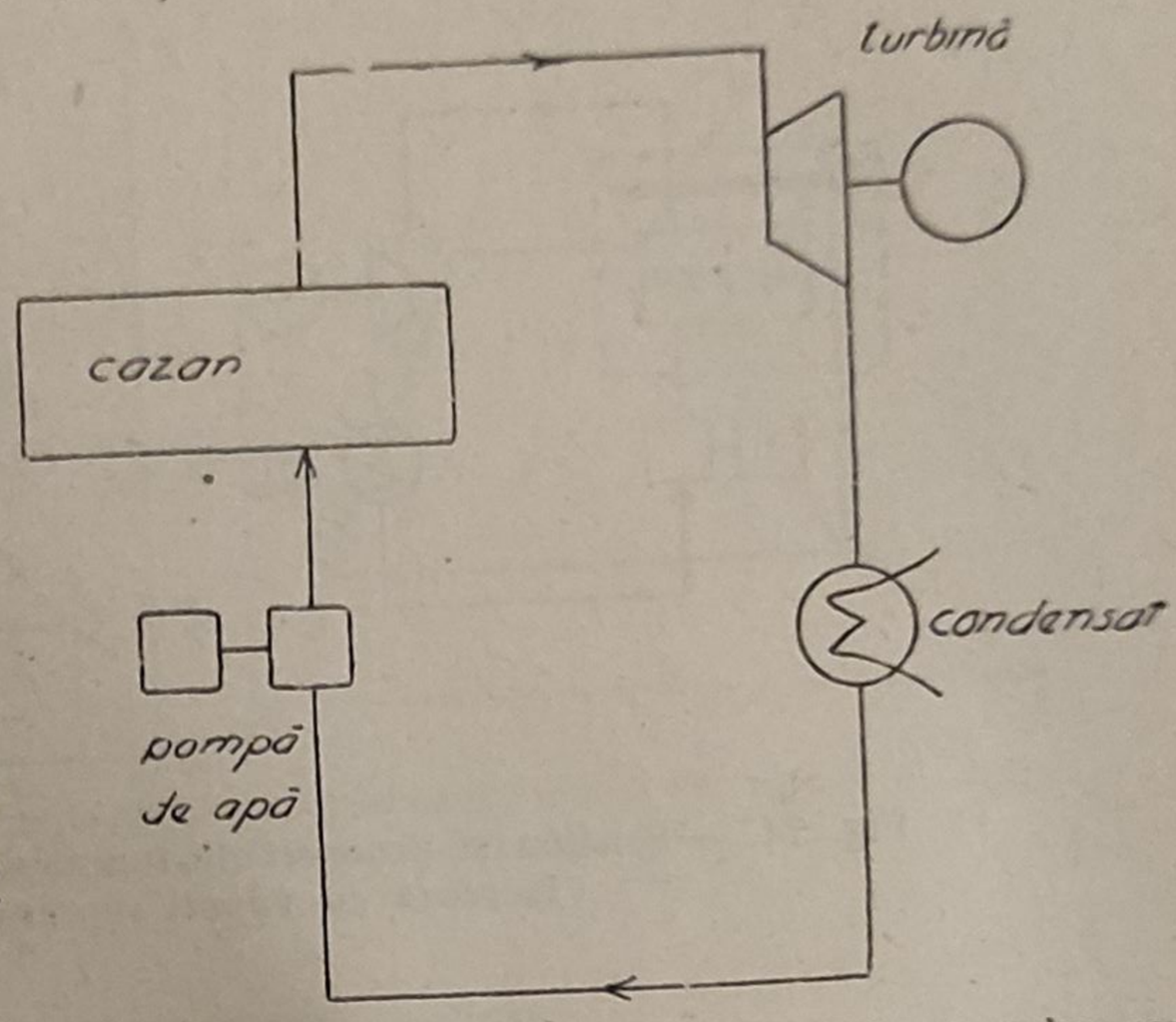


Fig. 71. — Schema instalației motoarelor termice care funcționează cu vapori de apă.

Mașinile termice care folosesc vapori de apă, funcționează efectuînd un ciclu *Rankine*. Pentru a arăta drumul urmat în cazul ciclului Rankine, folosim o diagramă T, S și o diagramă p, V (fig. 72 și fig. 73).

În cazul ciclului Rankine au loc următoarele procese:

1) În starea inițială vaporii formați sînt în starea dată de punctul *1*, căreia îi corespunde o temperatură T_1 și o presiune p_1. În primul proces vaporii formați se destind în mod adiabatic, într-o mașină de

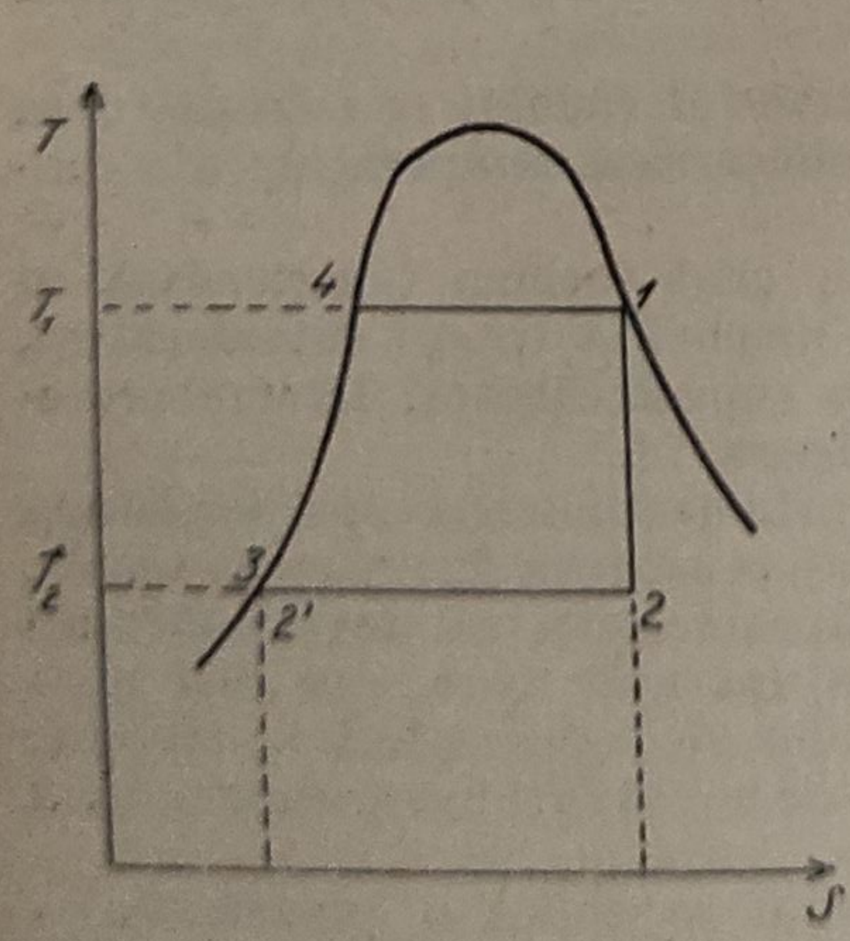


Fig. 72. — Drumul procesului pentru ciclul lui Rankine. Diagrama T, S.

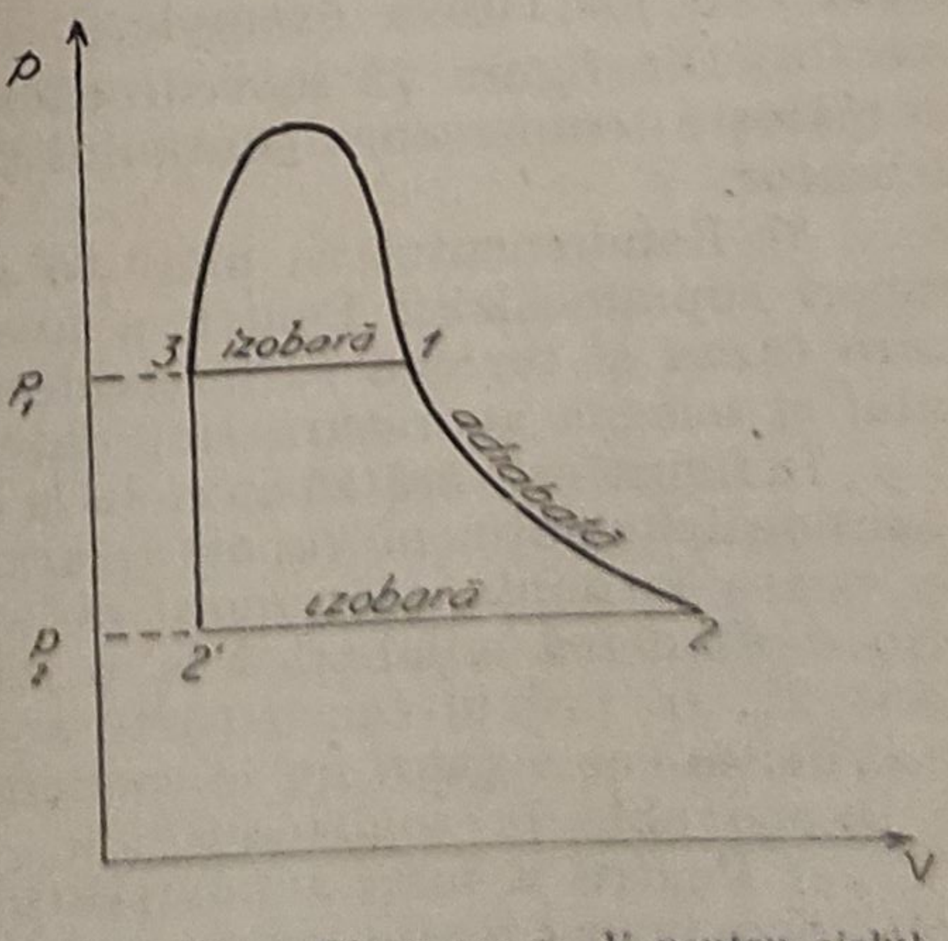


Fig. 73. — Diagrama p, V pentru ciclul lui Rankine.

vapori sau turbină de vapori de apă. În urma acestui proces (*1—2*) o parte a vaporilor se condensează.

2) În procesul *2—2'* sistemul bifazic pierde energie prin efect termic, pînă cînd faza de vapori dispare.

3) Lichidul format se reintroduce în cazan cu ajutorul unei pompe.

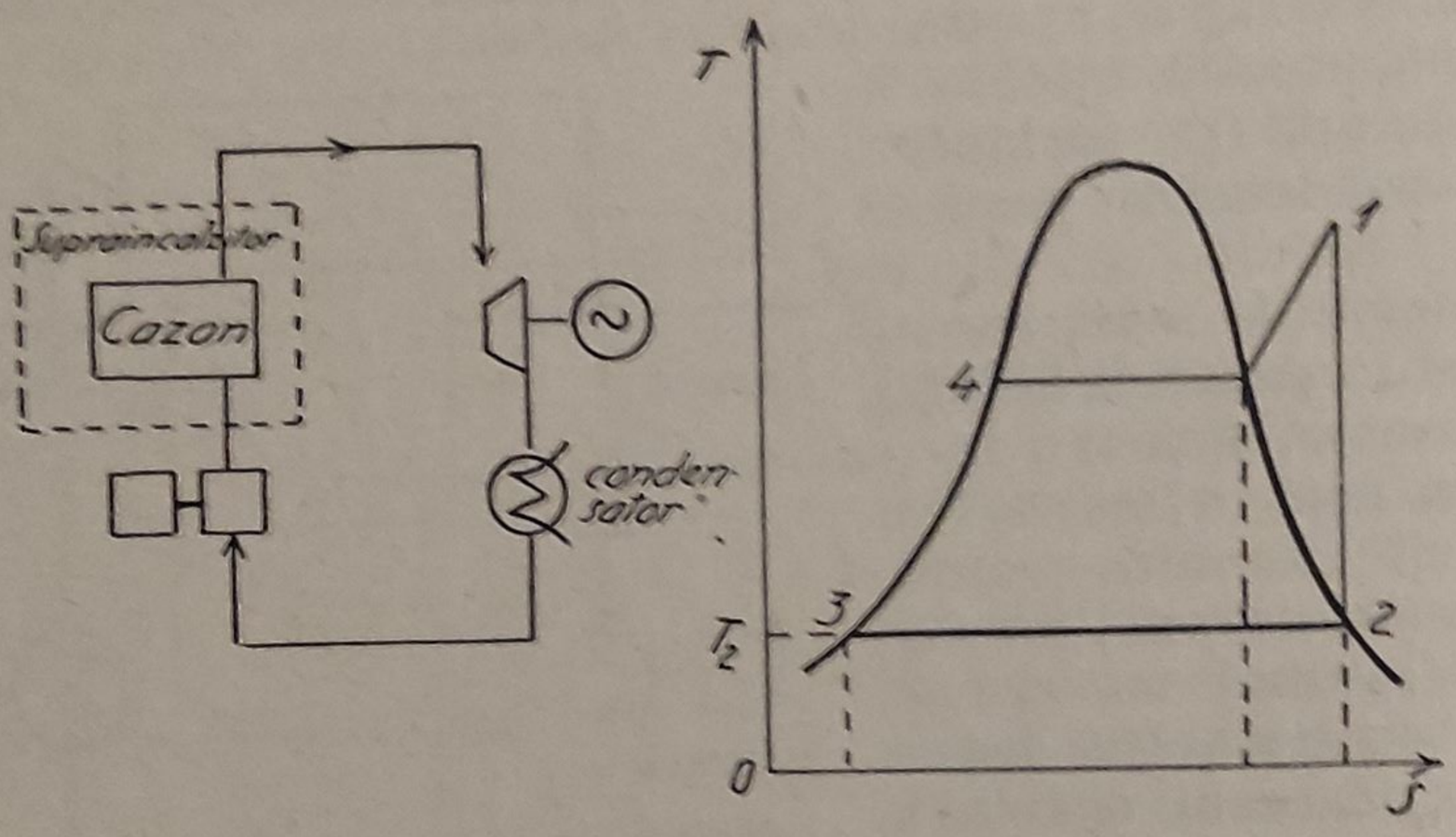


Fig. 74. — Schema și procesul de funcționare a unei turbine care lucrează cu vapori supraîncălziți.

Drumul procesului este dat de *2'—3*. Deoarece lichidul este practic incompresibil, punctele *2'* și *3* în diagrama *T—S* sînt foarte apropiate.

4) Se mărește temperatura lichidului de la temperatura T_2, pînă la temperatura T_1 (drumul procesului este *3—4*).

5) Lichidul se evaporă în cazan (procesul *4—1*).

Randamentul ciclului Rankine poate fi mărit prin diferite procedee. Dăm mai jos cîteva exemple.

a) Din figura 72 se vede că randamentul ciclului se mărește, dacă se mărește temperatura cazanului și se micșorează temperatura din condensator.

b) Randamentul se mărește atunci, cînd turbina funcționează cu vapori supraîncălziți. Pentru a avea la dispoziție vapori supraîncălziți, între cazan și turbină se intercalează un supraîncălzitor. Drumul procesului și schema aparaturii sînt date în figura 74.

În figură este arătat un ciclu la care, prin destinderea vaporilor de apă supraîncălziți obținem vapori saturați la temperatura T_2 din condensator. Se poate întîmpla ca vaporii de apă supraîncălziți să devină saturați prin destinderea adiabatică la o temperatură mai mare, sau mai mică decît T_2. În primul caz o parte a vaporilor se condensează în turbină, în al doilea caz vaporii nu se condensează de loc în turbină și condensarea se începe abia în condensator.

c) Pentru a mări randamentul mașinii se aplică o expansiune, o destindere în mai multe trepte. Schema unei astfel de mașini și diagrama de lucru sînt arătate în figura 75.

Se vede din diagramă că după ce vaporii supraîncălziţi cedează mişcare mecanică se răcesc şi vor deveni saturaţi. Vaporii saturaţi se supraîncălzesc iar şi se destind în mod adiabatic la funcţionarea turbinei a doua.

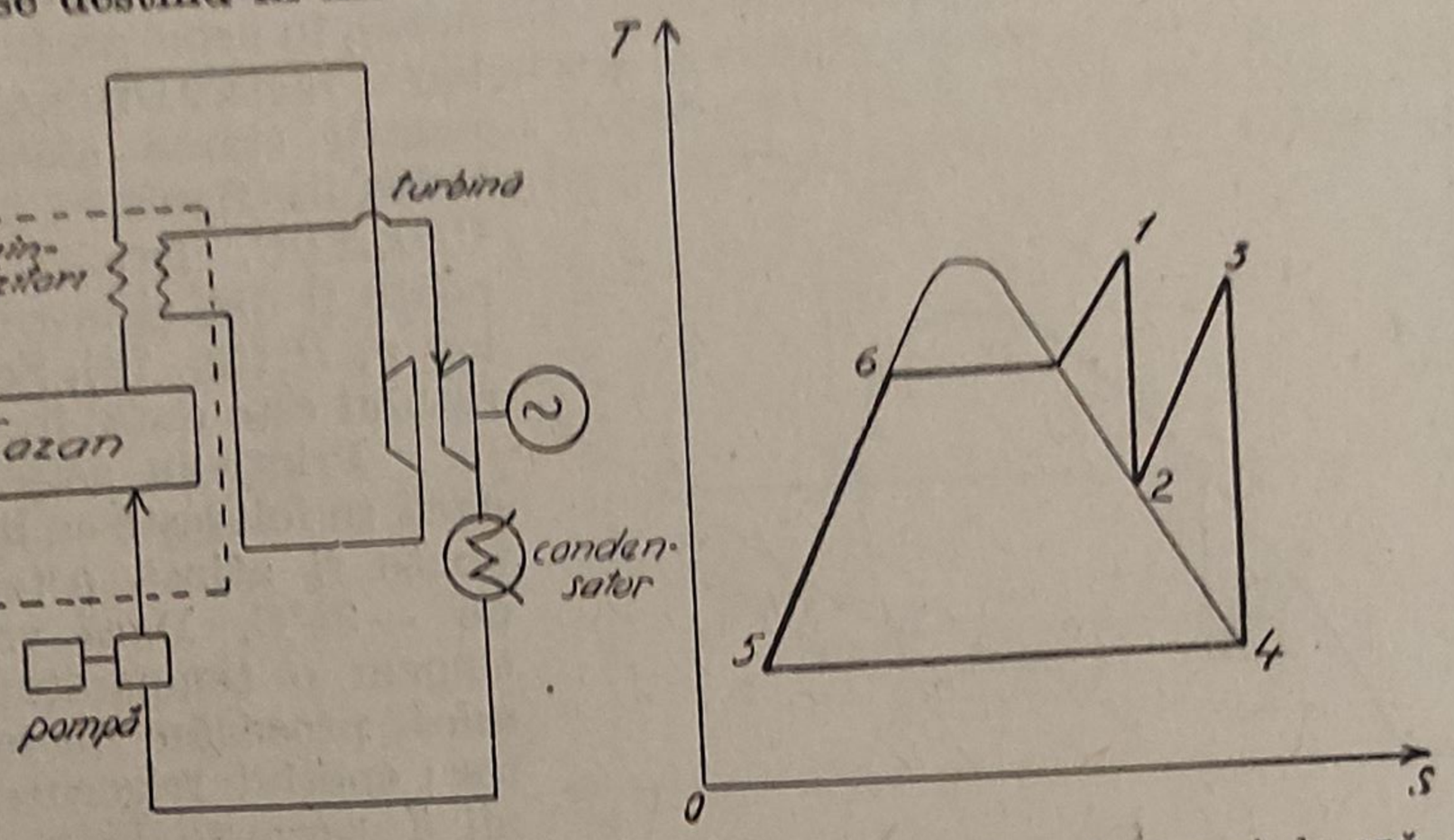


Fig. 75. — Schema şi procesul de funcţionare ale unei turbine de vapori de apă, în care se realizează o destindere în două trepte.

§ 13.8. MAŞINI FRIGORIFERE

Aceste maşini se folosesc pentru a atinge temperaturi cît mai joase. O maşină frigoriferă de compresiune funcţionează pe baza următorului proces : un compresor îndepărtează vaporii formaţi în partea „frigoriferă" a maşinii. Totodată îi aduce la o presiune, la care la temperatura condensatorului poate avea loc condensarea vaporilor. Lichidul format intră în rezervorul A, de unde prin destindere laminară intră în spaţiul frigorifer (fig. 76). În cazul destinderii laminare, datorită faptului că apa intră într-un spaţiu unde presiunea este mult mai mică decît în rezervor, o parte a li-

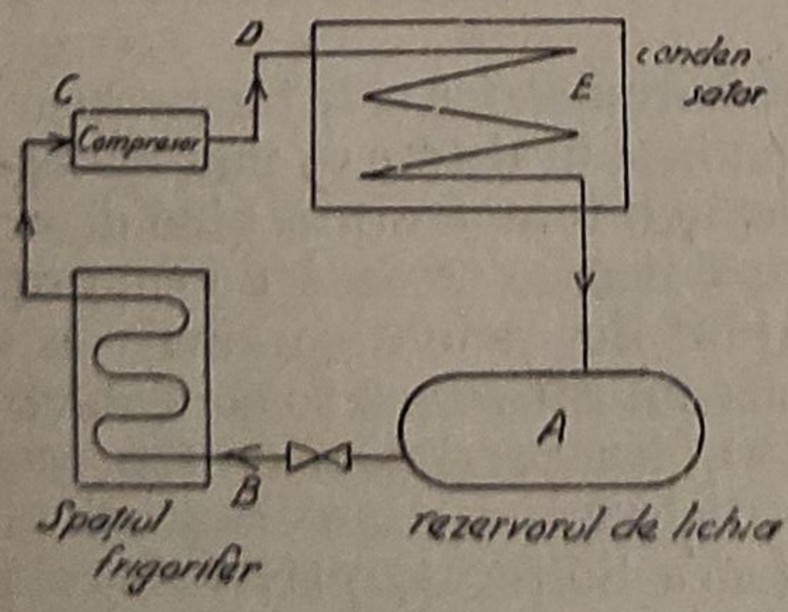


Fig. 76. — Schema unei maşini frigorifere simple de compresiune.

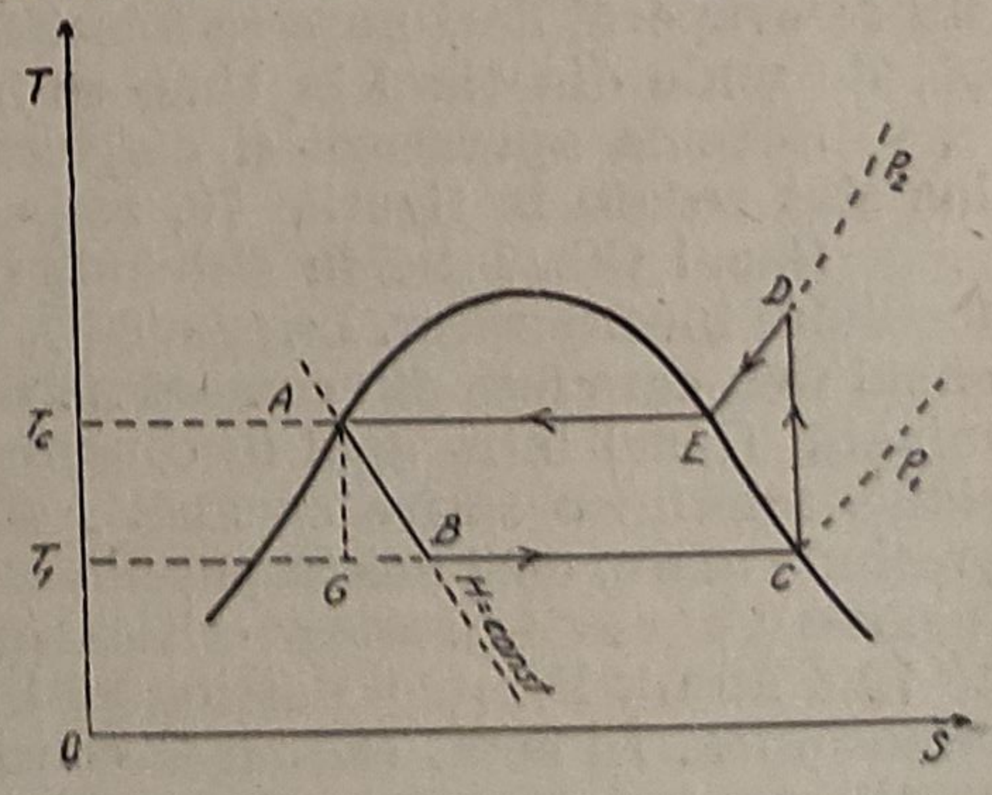


Fig. 77. — Diagrama de funcţionare a unei maşini frigorifere de compresiune (diagrama T, S).

chidului se evaporă. Deoarece destinderea laminară, urmată de procesul de evaporare, are loc în mod adiabatic (în acest caz entalpia sistemului nu variază în destinderea laminară), în urma acestui proces are loc o răcire. Drumul procesului pentru starea staționară este redat în figura 77 prin curba *CDEABC*. Drumul procesului poate fi dat și într-o diagramă log p, H (fig. 78). Schema aparatului este dată în figura 76.

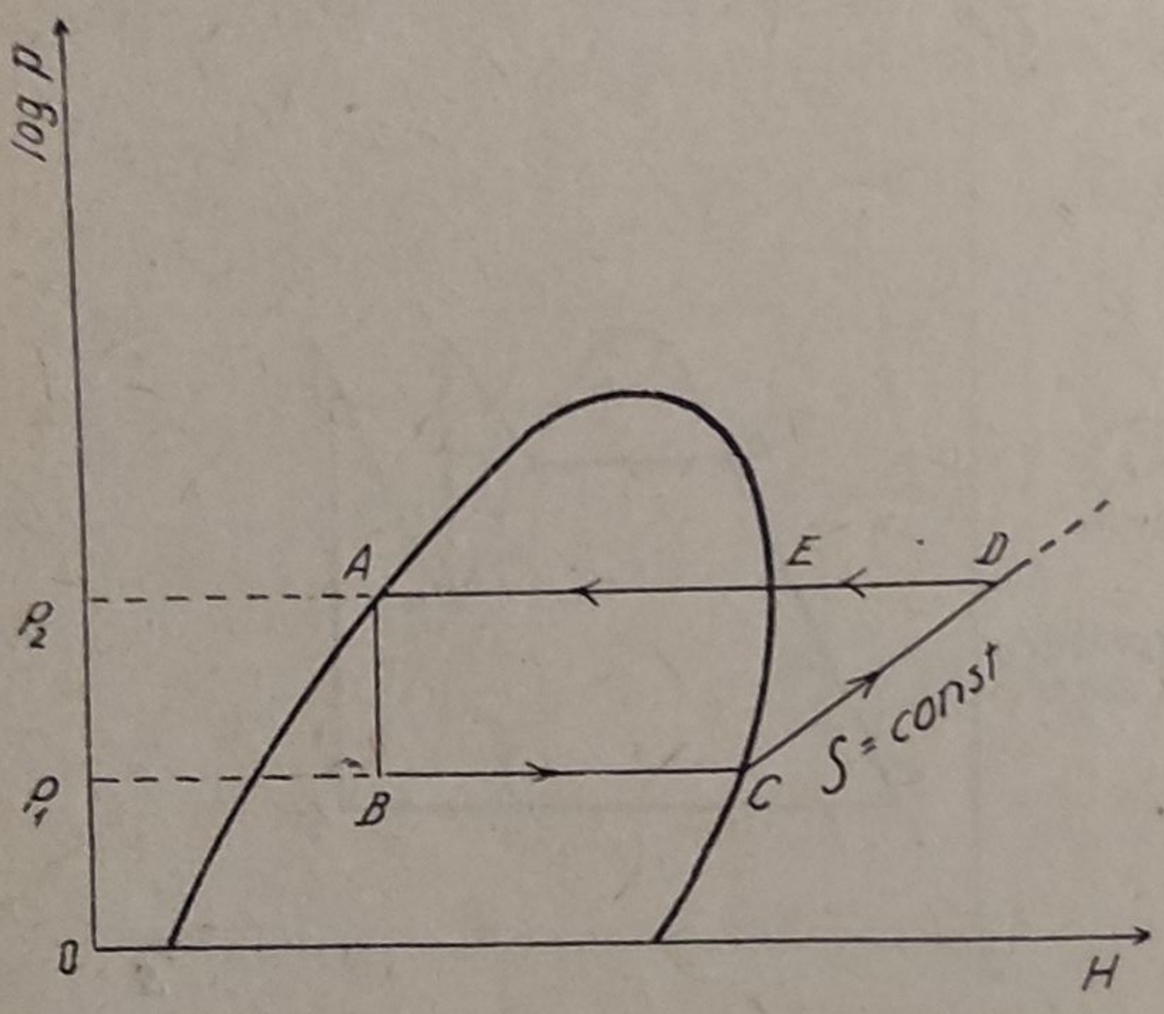


Fig. 78. — Diagrama de funcționare a unei mașini frigorifere de compresiune (diagrama log p, H).

Printr-un astfel de ciclu, dacă se folosește ca lichid NH_3, poate fi atinsă o temperatură de $-35°C$. Dacă vrem să atingem o temperatură și mai mică, procedăm în felul următor: spațiul frigorifer al mașinii I servește la răcirea condensatorului mașinii II. Prin această metodă poate fi atinsă temperatura de $-60°C$.

§ 13.9. FABRICAREA GHEȚII USCATE

Mașina pentru prepararea gheții „uscate" are o funcționare asemănătoare cu mașina frigoriferă cu NH_3. Există însă diferențe esențiale între cele două mașini. În primul rînd, la fabricarea gheții uscate folosim CO_2, pentru care presiunea și temperatura corespunzătoare punctului triplu sînt: 5,1 atm și $-56,4°C$. Din acest motiv, la destinderea laminară adiabatică, dacă presiunea finală este 1 atm, atingem o stare care este în domeniul eterogen solid-gaz. În al doilea rînd, ghiața CO_2 formată nu se evaporă, deci nu este folosită pentru răcire, ci se adună în camera A, de unde din timp în timp se îndepărtează.

Schema aparaturii și diagrama referitoare la transformările ce au loc sînt redate în figurile 79, respectiv 80.

Gazul CO_2 intră în sistem la presiunea barometrică și la temperatura mediului înconjurător. La gazul CO_2 adus din afară în sistem se mai adăugă gazul CO_2 care iese din camera A. Se stabilește o temperatură bine determinată. Gazul intră apoi în compresori. După fiecare treaptă de compresiune, folosim o răcire cu apă. Astfel bioxidul de carbon se aduce la o presiune mare, deci există posibilitatea ca într-un răcitor să se condenseze (pentru CO_2 temperatura critică este $31,1°C$, iar presiunea critică este de 72,9 atm.). Printr-o destindere laminară, lichidul se aduce la presiune atmosferică. În acest caz masa se răcește și se solidifică în parte. Gheața uscată se îndepărtează din camera A, iar gazul CO_2 rămas se introduce în circulație.

Se pune următoarea problemă: de ce este nevoie de o compresiune în trei trepte? Avînd în vedere că gazul de răcit are temperatura mediului ambiant, care este destul de apropiată de temperatura critică, lichefierea va avea loc numai în cazul cînd, prin comprimări succesive, presiunea gazului se ridică pînă în apropierea presiunii critice.

Se poate mări eficacitatea procesului, dacă gazul care iese din camera *A* nu se introduce direct în primul compresor, ci se folosește mai

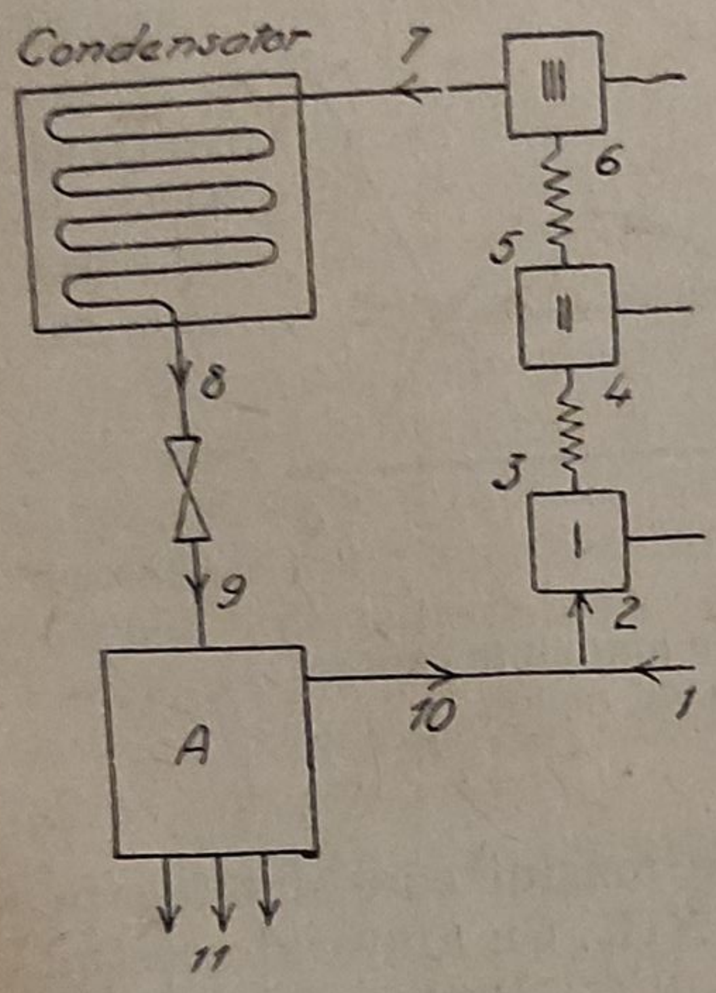


Fig. 79. — Schema instalației pentru fabricare de gheață uscată.

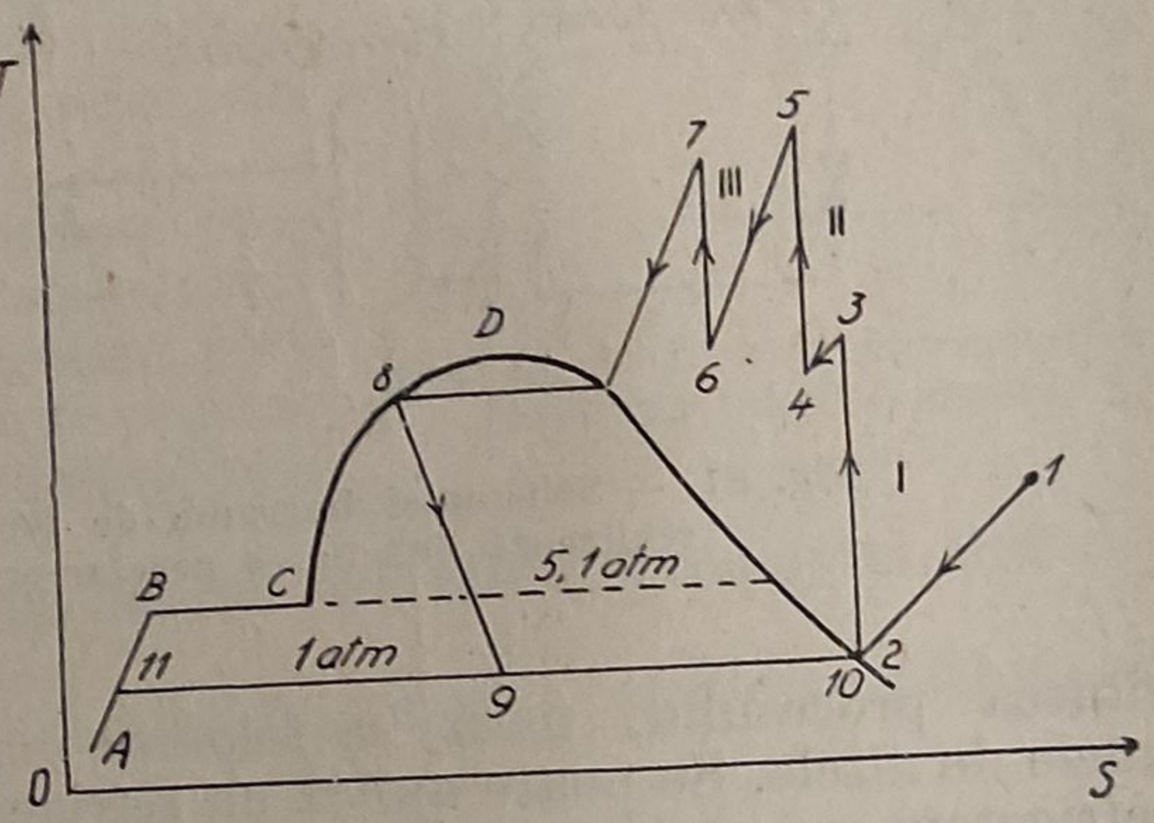


Fig. 80. — Drumul procesului la fabricarea gheții uscate.

înainte pentru a răci într-o oarecare măsură lichidul care trece din condensator în supapa prin care se face destinderea laminară. În acest caz, lichidul nu va trece din starea *8* direct în starea *9*, ci starea lui va varia de-a lungul curbei *DC* (spre punctul *C*) și numai după o răcire oarecare va avea loc destinderea laminară. Din diagramă se vede că acea cantitate de substanță solidă care se formează din lichid, va fi relativ mai mare decît în cazul cînd starea sistemului variază direct din punctul *8* în starea reprezentată de punctul *9*.

§ 13.10. LICHEFIEREA GAZELOR

Mai întîi să enumerăm procedeele simple care joacă un rol foarte mare la lichefierea gazelor.

a. *Lichefierea gazelor prin metoda răcirii.* Schema funcționării mașinii care realizează acest proces este arătată în figura 81.

Gazul de lichefiat se răcește pînă la temperatura lui de condensare, și apoi într-un condensator are loc lichefierea. Lichidul format și vaporii care nu au condensat sînt separați unul de altul într-un „separator". La răcirea condensatorului se folosește o mașină frigoriferă. Partea frigorifică a mașinii este în contact cu condensatorul. Cu această metodă se poate

atinge temperatura de 200°K, dacă pentru funcţionarea maşinii frigorifere folosim substanţe convenabile.

b. *Lichefierea prin metoda în cascadă.* Am amintit mai sus că printr-un ciclu se poate atinge temperatura de 200°K. Se poate mări însă eficacitatea procesului, dacă se folosesc mai multe maşini care sînt legate unele de altele. Se poate aplica un refrigerent de NH_3. Cu ajutorul acestui refrigerent se poate atinge temperatura de —40°C. Partea frigoriferă a acestei maşini este în contact cu condensatorul maşinii II, care funcţionează cu etilenă (C_2H_4). În partea frigoriferă a maşinii II se atinge

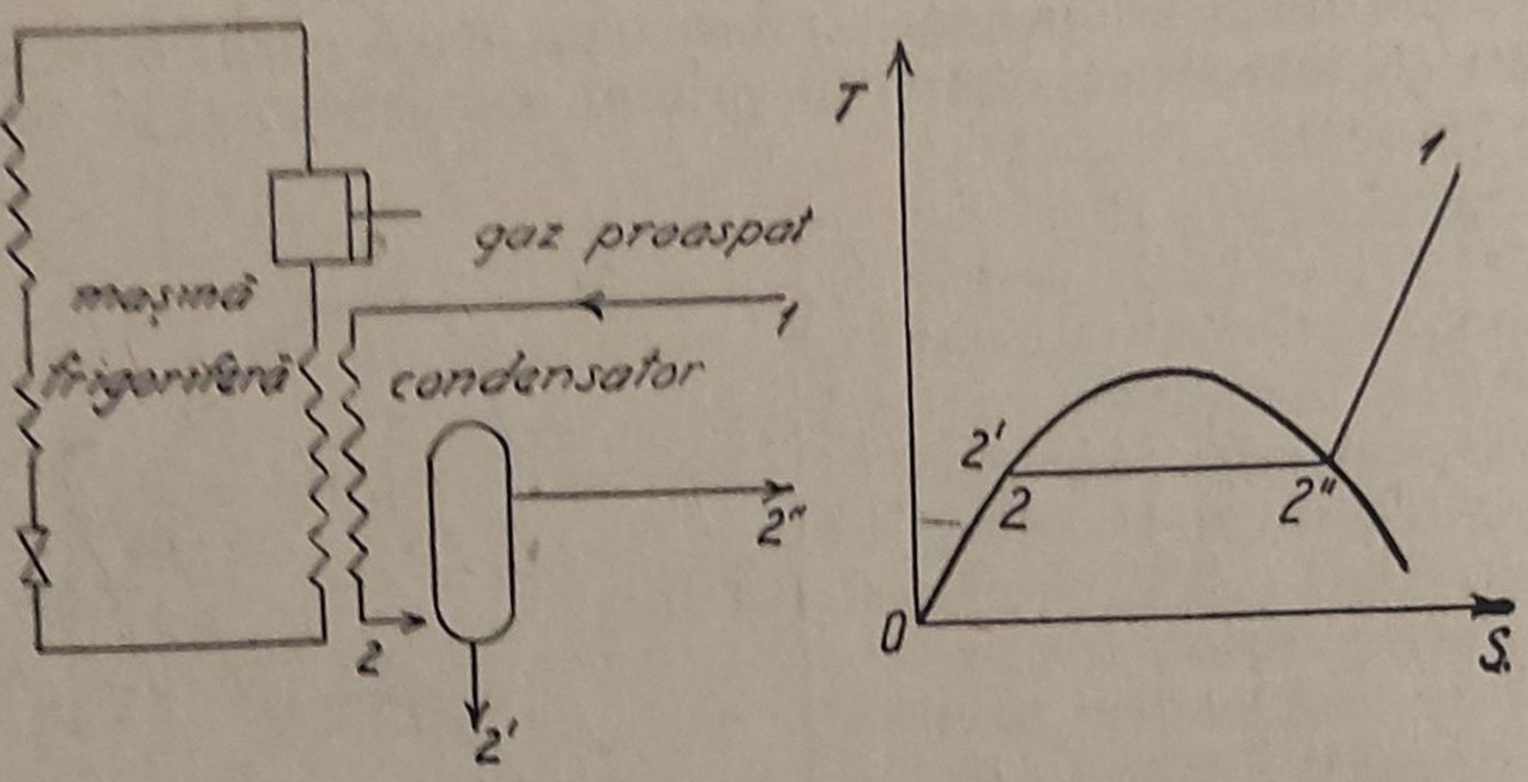


Fig. 81. — Schema şi diagrama de funcţionare a maşinii în care se realizează lichefierea gazelor prin metoda de răcire.

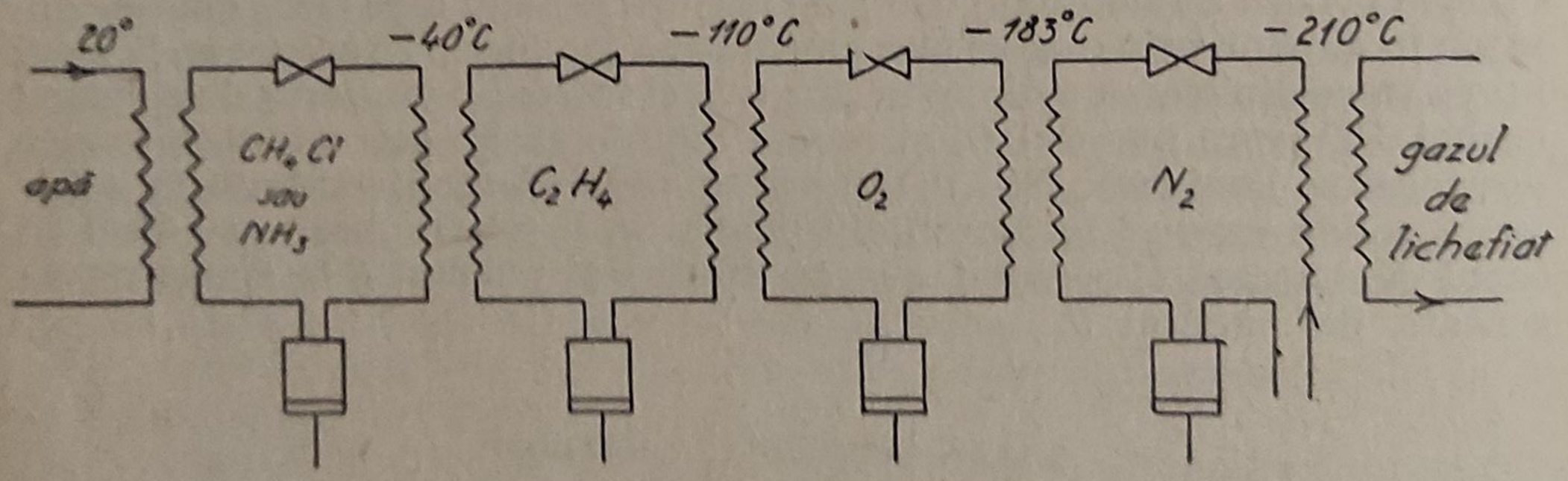


Fig. 82. — Lichefierea prin metoda în cascadă.

temperatura —110°C. Maşina frigoriferă în felul amintit mai sus este legată de maşina III, în care se realizează temperatura —183°C, dacă la funcţionarea maşinii se foloseşte oxigen. Maşina IV funcţionează cu N_2 şi este legată de maşina III. În partea frigoriferă a acestei maşini se realizează temperatura —210°C. La această temperatură multe gaze pot fi lichefiate (de exemplu prin metoda răcirii). Schema instalaţiei este dată în figura 82.

c. *Lichefierea gazelor prin destinderea lor laminară și adiabatică.* Posibilitatea de a lichefia gazul în acest mod este arătat în diagrama din figura 83.

Gazul se aduce la o presiune destul de mare. Apoi se efectuează destinderea lui laminară. Prin destinderea laminară, care se face în mod adiabatic, se atinge starea care corespunde echilibrului eterogen lichid-vapori.

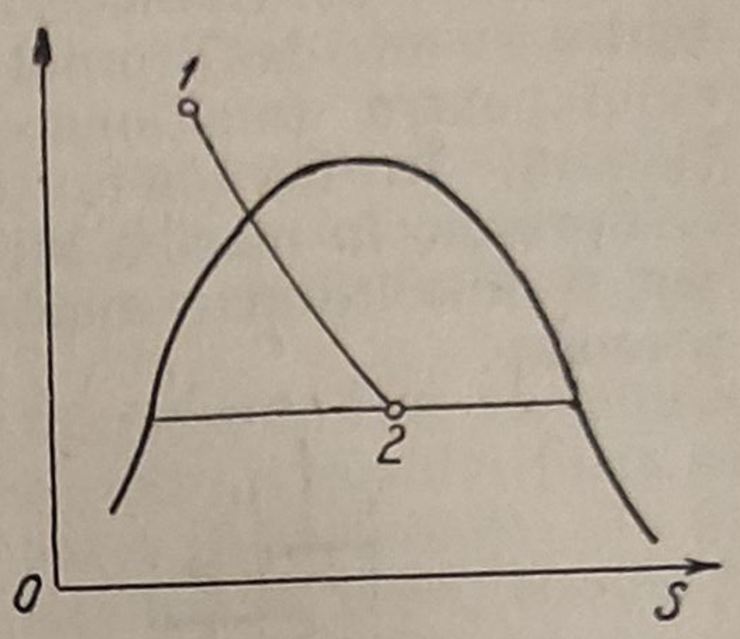


Fig. 83. — Drumul procesului în cazul destinderii laminare.

d. *Lichefierea gazelor prin destinderea lor adiabatică.* În multe cazuri, printr-o simplă destindere adiabatică, sistemul poate fi adus într-o stare a cărui punct de reprezentare este în domeniul eterogen.

Procesele sus amintite se numesc procese *simple*. Pentru a obține temperaturi joase, se întrebuințează mașini speciale, care folosesc în funcționarea lor mai multe procese simple. Să enumerăm cîteva mașini mai complexe:

1) *Mașina lui Linde.* Schema mașinii și drumul procesului sînt redate în figura 84.

Într-un compresor gazul se aduce în starea *1*. Gazul se introduce

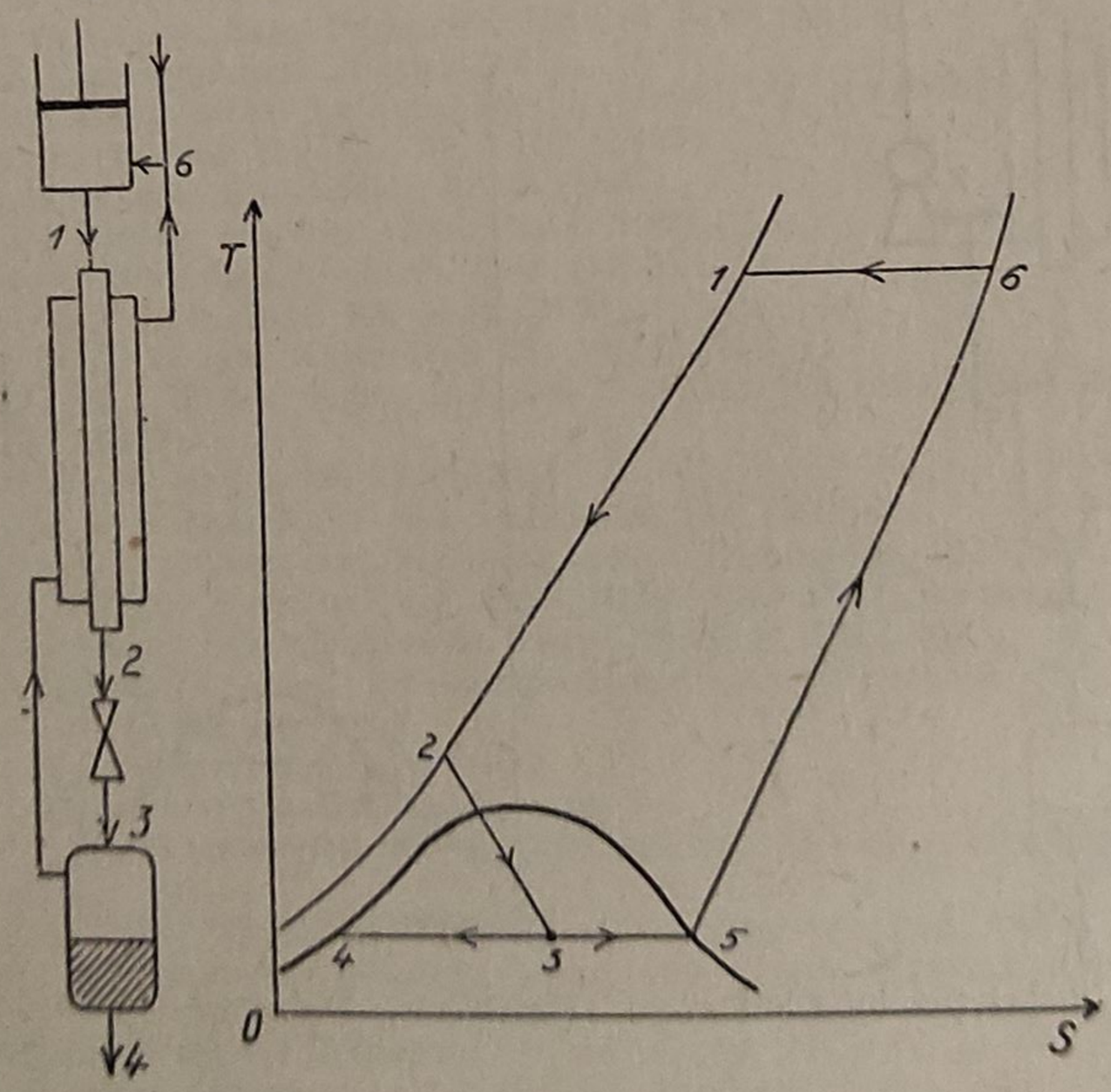


Fig. 84. — Schema instalației și diagrama de funcționare pentru mașina Linde.

într-un refrigerent în care starea lui este reprezentată prin punctul *2*. Din starea *2*, printr-o destindere laminară, se poate ajunge în domeniul

eterogen lichid-vapori. O parte a vaporilor se condensează şi vaporii rămaşi se introduc în cilindrul compresorului, printr-un „schimbător de căldură". În schimbătorul de căldură se realizează un contact între curentul de vapori şi curentul din refrigerent. În diagrama din figura 84 este dat drumul procesului pentru funcţionarea staţionară. În loc de un singur compresor, în maşina lui Linde pot fi folosite mai multe compresoare.

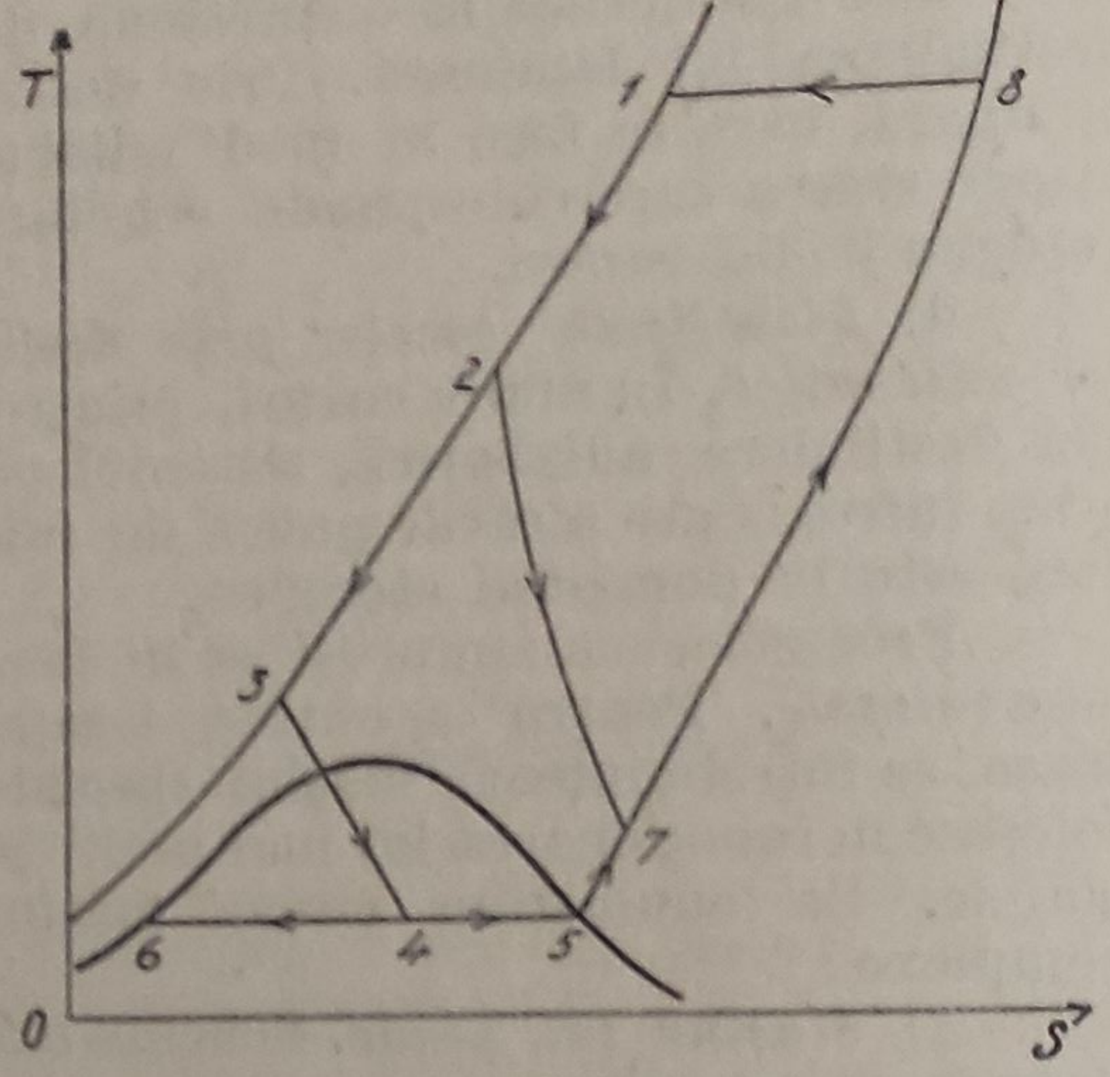


Fig. 86. — Diagrama de funcţionare a maşinii de lichefiere a lui Claude.

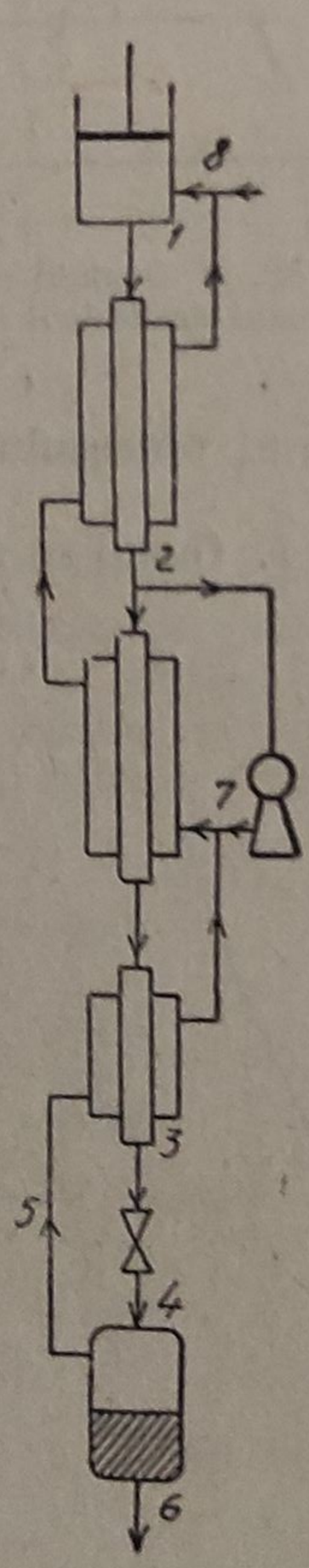


Fig. 85. — Schema instalaţiei lui Claude.

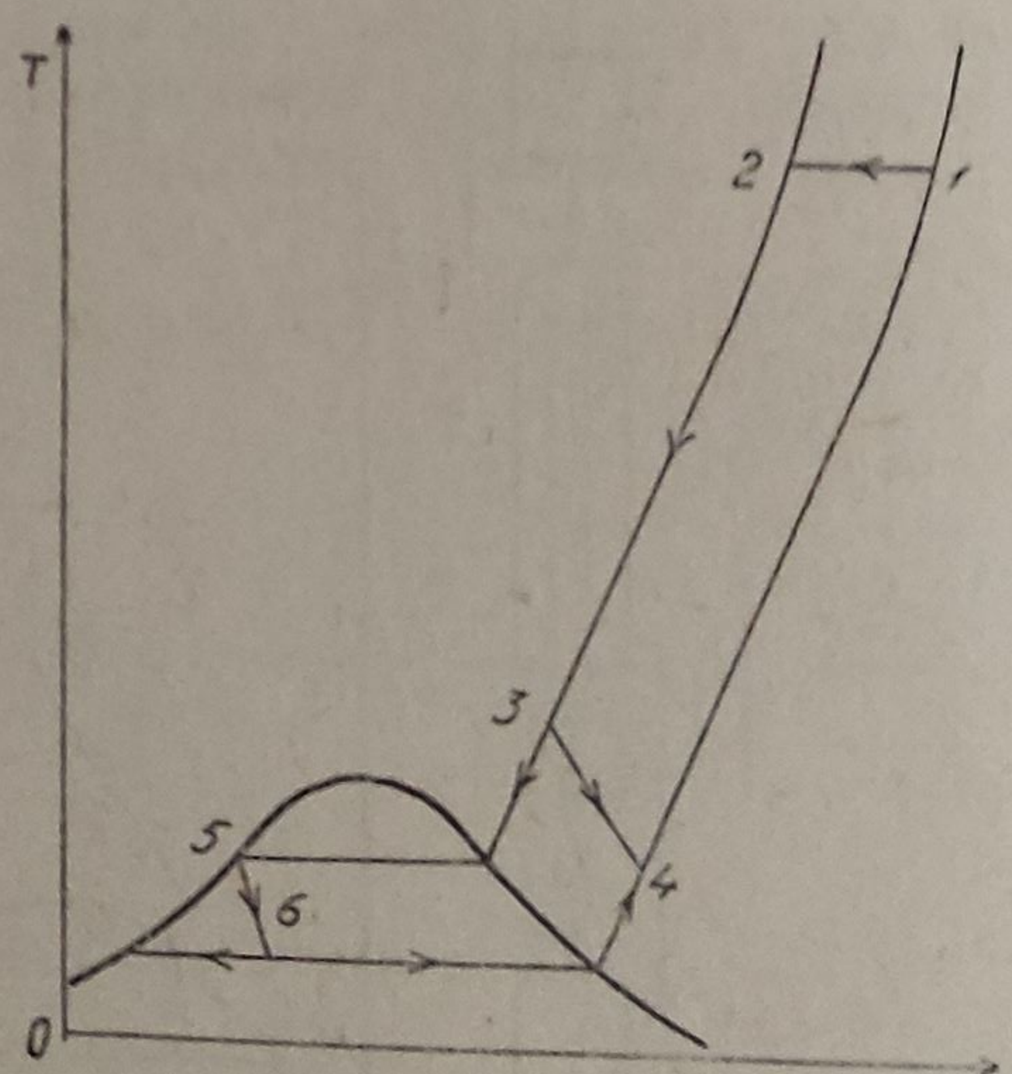


Fig. 87. — Drumul procesului de funcţionare pentru instalaţia lui Kapiţa.

2) *Sistemul lui Claude*. Schema instalaţiei şi diagrama de funcţionare sînt date în figurile 85 şi 86.

Gazul se comprimă la 40 atm (*1—2*). O parte a gazului este introdusă într-un schimbător de căldură unde se răceşte (*2—3*). O altă parte a

gazului este introdusă într-un detender, unde se răcește datorită destinderii (*3—7*). Destinderea nu este un proces complet adiabatic. Printr-o destindere partea substanței care se află în starea *3* se aduce în starea *4* din domeniul eterogen. Apar deci două faze, o fază de lichid *6* și o fază de vapori *5*. Lichidul format se îndepărtează din sistem, vaporii trec printr-un schimbător de căldură, și împreună cu gazul în starea *7* se reintroduc în circulație.

3) *Sistemul lui Kapița.* Sistemul lui Kapița este foarte asemănător cu cel al lui Claude. În mașina lui Kapița ca detender se folosește o turbină. Drumul procesului de funcționare este diferit față de drumul procesului în mașina lui Claude (fig. 87).

Aerul sau gazul de lichefiat se comprimă la 6 atm (*1—2*). Într-un schimbător de căldură aerul se răcește (*2—3*). O mare parte a gazului răcit se destinde în turbina cu gaze (*3—4*), iar o altă parte se lichefiază (*3—5*) într-un condensator. Lichidul format se destinde laminar la presiunea de 1 atm (*5—6*). În decursul acestui proces lichidul se răcește și în parte se evaporă. Lichidul format se îndepărtează din sistem, iar aerul rece rămas se folosește pentru răcirea condensatorului și a schimbătorului de căldură.

BIBLIOGRAFIE

1. CHAILLETET, C. R., Acad. Sci., Paris, **85**, 1213 și 1270 (1877).
2. R. PICTET, C. R., Acad. Sci., Paris, **86**, 1214 și 1220 (1878).
3. J. BERTRAND, *Thermodynamik*. Paris, 1887.
4. H. KAMERLINGS ONES, Com. Leiden, *14*, 17 (1894); *87*, 3 (1903).
5. M. SCHRÖTER, Zs. d. Ver. d. Ing., **39**, 1157 (1895).
6. C. LINDE, Zs. f. d. ges. Kälte Ind., **5**, 23 (1897).
7. G. CLAUDE, *Air lichide, oxigene, azote*. Paris, 1909.
8. K. KAMERLINGS ONES, Com. Leiden, 1248 (1911).
9. R. LINDE, Zs. f. Ver. d. Ing., **65**, 1356 (1921).
10. F. POLITZER, Zs. f. d. ges. Kälte Ind. **28**, 125 (1921).
11. A. SELIGMANN, Zs. f. d. ges. Kälte Ind., **29**, 77 (1922); 31, 129 (1924); Zs. f. techn. Phys. **6**, 237 (1925).
12. W. MEISSNER, Zs. f. Phys., **18**, 12 (1923).
13. H. HAUSEN, Zs. f. d. ges. Kälte Ind., **32**, 93 și 114 (1925).
14. G. BIRTWISTLE, *The principles of Thermodynamics*. Cambridge, 1925, p. 59—68, p. 76—85
15. W. WIEN, F. HARMS, *Handbuch der Exp. Phys.* Vol. IV/1, Leipzig, 1931.
16. G. BRUHAT, *Cours de thermodynamique*. Paris, 1933, p. 338—393.
17. A. LOSCHOR, *Wärmekraft- und Wärmearbeitsmaschinen. Handbuch der Exp. Phys.*, Vol. IX/2, Leipzig, 1929.
18. H. BLASIUS, *Wärmelehre*. Hamburg, 1941.
19. E. MANITIU, *Termodinamică*. București, 1948.
20. В. Е. ГУДЗИК, В. П. БАРМИН, Б. С. ВЕЙНБЕРГ, *Холодные машины и аппараты*. Москва, 1946.
21. Л. Г. ЛОЙЧАНСКИЙ, *Механика жидкостей и газа*. Москва, 1950.
22. В. П. КАРПОВ, *Основы технической термодинамики*. Москва, 1948.
23. В. В. ЛАХАНИН, ДАН СССР, **LXXXIX**, *2*, 279 (1953).
24. В. И. СКОБЕЛКИН, Н. И. ЮШЕНКОВА, ЖТФ, **24**, *10*, 1879 (1954).
25. J. GRUBER, T. SZENTMÁRTONY, *Gázdinamika*. Budapest, 1954.
26. R. van DANTZIG, *Physica*, **6**, 673 (1939).
27. BENEDEK PÁL, *Kompresszorok* (curs litografiat). Veszprém, 1954.
28. — *Termodinamikai körfolyamatok* (curs litografiat). Veszprén, 1954.
29. T. ERDEY GRUZ-G. SCHAY, *Elméleti Fizikai Kémia*. Vol. I, Budapest, 1955, p. 567—600.
30. V. S. JUKOVSCHI, *Termodinamica tehnică*. București, 1955.

CAPITOLUL XIV

PROBLEME SPECIALE ÎN LEGĂTURĂ CU PROPAGAREA CĂLDURII ȘI DIFUZIA

Teoria lui Onsager referitoare la procesele ireversibile face posibilă studierea sistemului în care au loc două sau mai multe curente. Dar teoria lui Onsager, în starea ei actuală, poate fi aplicată numai pentru sisteme a căror stare este destul de apropiată de starea de echilibru. În starea actuală a dezvoltării nu dispunem încă de o teorie *fenomenologică* care ar putea fi aplicată pentru sisteme în care au loc mai multe curente și a căror stare diferă mult de starea de echilibru. Această problemă este rezolvată numai pentru cazul cînd în sistem există numai un singur curent. În cadrul termodinamicii fenomenologice se tratează problema propagării căldurii (sau, mai precis, problema curentului termic) și problema difuziei. Studiul sistemului în care are loc numai un curent electric intră în cadrul electrodinamicii.

§ 14.1. FORMULAREA UNOR PROBLEME

În paragraful 12.8 am arătat că vectorul densității de curent termic și de difuzie poate fi dat în forma

$$\vec{Y} = -k \operatorname{grad} z,$$

unde z în cazul curentului termic, reprezintă temperatura, iar în cazul difuziei în soluții ideale, concentrația; k este o constantă referitoare la natura substanței în cazul curentului termic. Dacă curentul termic are loc într-o substanță omogenă și izotropă, k va depinde numai de natura substanței și de temperatură. Pentru cazul difuziei, k este constanta de difuzie, care depinde în cazul cel mai general de natura solventului, a substanței dizolvate, de concentrația componenților și de temperatură. Pentru cazul cînd concentrația substanței dizolvate este mică, putem neglija în bună aproximație dependența lui k de concentrația componenților.

În cele ce urmează să examinăm numai cazurile cînd k, în bună aproximaţie, are valoare constantă. În acest caz, pentru a descrie mişcarea în timp putem să folosim ecuaţii de forma

$$\frac{\partial z}{\partial t} = a^2 \Delta z, \tag{14.1}$$

unde pentru propagarea căldurii $z = T$ şi $a^2 = k$, iar pentru difuzie $z = c$ şi $a^2 = D$. Funcţia z depinde de x, y, z, t. În următoarele vom examina cazurile în care z depinde numai de x şi t. Ecuaţia (14.1) are forma

$$\frac{\partial z}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}. \tag{14.2}$$

Ecuaţia (14.2) este o ecuaţie liniară cu derivate parţiale de ordinul al doilea şi de tip parabolic. O ecuaţie diferenţială are o infinitate de soluţii. Aceasta are loc deoarece ecuaţia diferenţială (14.1) descrie mişcarea pentru toate condiţiile posibile. Dacă dintre soluţiile ecuaţiei diferenţiale vrem să alegem tocmai acea funcţie care descrie mişcarea în condiţiile date, trebuie să ne folosim de condiţiile iniţiale şi condiţiile la limită. Aceste condiţii exprimă tocmai condiţiile în care decurge procesul.

Cea mai simplă problemă o avem în cazul corpurilor *nelimitate*. Să căutăm soluţia ecuaţiei (14.2) care satisface condiţiei iniţiale

$$z(x, 0) = R(x),$$

unde R este o funcţie continuă cunoscută.

În cazul corpurilor mărginite, pe lîngă condiţia iniţială, trebuie să folosim şi condiţii la limită, din următorul motiv: corpul mărginit este în interacţiune continuă cu mediul înconjurător. Între corp şi mediul înconjurător poate avea loc efect termic sau schimb de materie. Or, această interacţiune se numără între condiţiile care au o influenţă asupra mişcării din interiorul corpului. În următoarele vom examina numai cazuri în care starea mediului înconjurător (temperatura, concentraţia) nu variază, în mod practic, deşi are loc un efect termic, respectiv schimb de materie. Dacă în mediul înconjurător z are valoarea constantă z_0, condiţia la limită este ca pentru suprafaţa de separare a corpului şi a mediului înconjurător $z = z_0$ pentru orice valoare a lui t.

Ajungem la o condiţie la limită şi în cazul cînd se ia în considerare că componenta în direcţia normalei a vectorului de densitate de curent ne dă energia, respectiv cantitatea de materie care trece printr-un element de suprafaţă de 1 cm², într-o secundă.

Dacă pe suprafaţa de separare nu există surse de mişcare termică sau de materie, în cazul cînd atît în corp cît şi în mediul înconjurător căldura se propagă prin conducţie, avem relaţia

$$k_1 \frac{\partial z_1}{\partial n} = k_2 \frac{\partial z_2}{\partial n}.$$

Constantele k_1 şi k_2 se referă la corp, respectiv la mediul înconjurător.

Sînt foarte importante cazurile cînd corpul este în contact cu un mediu în care căldura se propagă prin convecție și prin radiație. În acest caz, componenta normală a vectorului de densitate de curent pentru mediul înconjurător este dată de expresia

$$h(z - z_0),$$

unde h este o constantă referitoare la mediul înconjurător, z temperatura la suprafață a corpului, iar z_0 temperatura mediului înconjurător. În acest caz, condiția la limită este dată de relația

$$k \frac{\partial z}{\partial n} = h(z - z_0).$$

Pentru corpurile mărginite, vom rezolva următoarele probleme:

a. *Corpuri mărginite de un plan.* 1) Să dăm soluția ecuației (14.2) care satisface condițiile $z(x, 0) = R(x)$, $z(0, t) = 0$. În acest caz, corpul este mărginit de planul cu ecuația $x = 0$.

2) Să căutăm integrala ecuației (14.2) care satisface condițiile $z(x, 0) = R(x)$,

$$k \frac{\partial z}{\partial x} = h z \qquad (x = 0).$$

3) Să rezolvăm problema 2) pentru cazul particular $h = 0$.

b). *Corpuri mărginite de două plane.* Căutăm integrala ecuației (14.2) care satisface următoarele condiții:

$$\begin{aligned} &\text{pentru } t = 0 \text{ avem } z(x, t) = R(x), \\ &\text{pentru } x = 0 \text{ avem } z(0, t) = 0, \\ &\text{pentru } x = b \text{ avem } z(b, t) = g. \end{aligned}$$

§ 14.2. MEDII NELIMITATE

Să căutăm integrala ecuației (14.2), care satisface condiția $z(0,x) = R(x)$, sub forma

$$z = X(x) \cdot P(t).$$

Dacă se introduce această funcție în ecuația diferențială găsim

$$\frac{1}{Pa^2} \frac{dP}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2}. \tag{14.3}$$

Deoarece x și t sînt variabile independente, ecuația (14.3) poate avea loc numai în cazul cînd ambele părți ale ecuației sînt egale cu o constantă. Deoarece pentru o valoare t suficient de mare $\partial z/\partial t < 0$ negativă pentru orice valoare a lui x, constanta trebuie să aibă o valoare negativă. Din

acest motiv o notăm în următoarele cu $-w^2$. Avem deci două ecuaţii diferenţiale ordinare,

$$\frac{d^2X}{dx^2} + w^2X = 0, \qquad \frac{dP}{dt} + w^2a^2P = 0. \tag{14.4}$$

Integrala generală a ecuaţiei întîia de sub (14.4) este funcţia

$$X = A \cos wx + B \sin wx,$$

unde A şi B sînt, în cazul general, funcţii de w. Integrala ecuaţiei a doua (14.4) este

$$P = \exp(-w^2a^2t).$$

Prin urmare funcţia

$$z = [A(w) \cos wx + B(w) \sin wx] \exp(-w^2a^2t) \tag{14.5}$$

este integrala generală a ecuaţiei (14.2), deoarece conţine două funcţii arbitrare.

Funcţiile $A(w)$ şi $B(w)$ trebuie stabilite în aşa fel încît să găsim o integrală care satisface condiţia ca $z(0,x) = R(x)$.

Dacă se adună funcţii de forma (14.5), corespunzătoare diferitelor valori a lui w, obţinem tot o integrală a ecuaţiei (14.2). Prin urmare funcţia

$$z = \int_0^\infty (A \cos wx + B \sin wx) \exp(-w^2a^2t)\, dw \tag{14.6}$$

este o integrală a ecuaţiei (14.2). Să determinăm în această expresie funcţiile A şi B în aşa fel încît condiţia iniţială să fie satisfăcută. Trebuie să avem relaţia

$$z(x, 0) = R(x) = \int_0^\infty (A \cos wx + B \sin wx)\, dw. \tag{14.7}$$

Folosind teorema de integrală a lui Fourier, pentru $R(x)$ avem

$$R(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dw \int_{-\infty}^{+\infty} R(\alpha) \cos w(\alpha - x)\, d\alpha. \tag{14.8}$$

Din comparaţia expresiilor de sub (14.7) şi (14.8) rezultă

$$A = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} R(\alpha) \cos \alpha w\, d\alpha,$$

$$B = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} R(\alpha) \sin \alpha w\, d\alpha.$$

Dacă se introduc aceste expresii în funcţia (14.6) găsim

$$z = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \exp\,(-w^2a^2t)\; dw \int_{-\infty}^{+\infty} R\,(\alpha)\cos\; w\;(\alpha - x)\, d\alpha =$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} R\;(\alpha)\; d\alpha \int_0^{\infty} \exp\;(-\; w^2a^2t)\;\cos\; w\;(\alpha - x)\; dw.$$

Deoarece

$$\int_0^{\infty} \exp\;(-w^2a^2t)\;\cos\; w\;(\alpha - x)\; dw = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a^2t}}\exp\left[-\frac{(\alpha - x)^2}{4a^2t}\right],$$

obţinem

$$z = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty} R\;(\alpha)\;\exp\left[-\frac{(\alpha - x)^2}{4a^2t}\right] d\alpha. \qquad (14.9)$$

Cu aceasta problema pusă este rezolvată.

Funcţiei (14.9) îi poate fi dată o interpretare fizică interesantă. Să presupunem că avem de a face cu o problemă de difuzie. În acest caz $z = c_2$. Funcţia $R\,(x)$ se defineşte prin următoarele :

$$R\,(x) = 0,\ \text{dacă}\ \ x > \bar{a} + d\bar{a},\ x < \bar{a},$$

$$R\,(x) = R\,(\bar{a}),\ \text{dacă}\ \ \bar{a} < x < \bar{a} + d\bar{a}.$$

Pentru acest caz integrala ecuaţiei (14.2) este dată de funcţia

$$\frac{R\,(\bar{a})\; d\bar{a}}{2a\sqrt{\pi t}}\exp\left[-\frac{(\alpha - x)^2}{4a^2t}\right].$$

Funcţia $R\,(\bar{a})$ ne dă concentraţia iniţială a substanţei în intervalul $\bar{a} < x < \bar{a} + d\bar{a}$. Produsul $R\,(\bar{a})\; d\bar{a}$ ne dă cantitatea de substanţă iniţială într-un cilindru avînd baza de 1 cm² şi înălţimea $d\bar{a}$. Deoarece în momentul iniţial există substanţă dizolvată numai în acest cilindru, $R\,(\bar{a})\; d\bar{a}$ ne dă cantitatea totală de substanţă într-un cilindru cu secţiunea de 1 cm².

Dacă pentru un moment diferit de zero efectuăm integrala funcţiei (14.9) găsim

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c_2 dx = R\,(\bar{a})\; d\bar{a}.$$

Această relaţie exprimă că în decursul procesului cantitatea substanţei dizolvate se conservă.

Integrala (14.9) a ecuaţiei (14.2) poate fi dată deci ca suma unor funcţii, care numai în intervale finite au valori diferite de zero. Deci efectul produs de masele din unele intervale se *însumează*.

§ 14.3. STUDIUL UNOR PROBLEME SPECIALE

A) La momentul $t = 0$, $z = 0$ pentru $\alpha > 1$, si $\alpha < -1$. In intervalul $-1 < \alpha < 1$ z are valoarea 1.

Introducem o nouă variabilă (ξ) prin relaţia

$$\xi = \frac{\alpha - x}{2a\sqrt{t}}, \text{ de unde } \alpha = x + 2\xi a\sqrt{t}.$$

Deoarece $R(\alpha)$ este diferit de zero numai în intervalul $(-1, +1)$, ca limite pot fi folosite expresiile $(-1-x)/2a\sqrt{t}$, $(1-x)/2a\sqrt{t}$. Avem deci

$$z = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-1-x}{2a\sqrt{t}}}^{\frac{1-x}{2a\sqrt{t}}} \exp(-\xi^2)\, d\xi = \frac{1}{2}\left\{\Psi\left(\frac{1-x}{2a\sqrt{t}}\right) + \Psi\left(\frac{1+x}{2a\sqrt{t}}\right)\right\},$$

unde $\Psi(x)$ este dat de expresia

$$\Psi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-\xi^2)\, d\xi.$$

În figura 88 este reprezentată dependenţa lui z de x pentru diferite valori ale lui t.

B) Să rezolvăm problema în cazul cînd pentru $\alpha > 0$, $R(\alpha) = 0$ şi pentru $\alpha < 0$, $R(\alpha) = z_0$. Pe baza formulei (14.9) pentru acest caz obţinem

$$z = \frac{z_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \exp(-\xi^2)\, d\xi = \frac{z_0}{2}\left[1 + \Psi\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}}\right)\right]. \qquad (14.10)$$

În figura 89 este redată dependenţa lui c de x pentru diferite valori ale lui t.

Folosind relaţia (14.10) se poate determina coeficientul de difuzie. Dacă se pune în contact o soluţie , cu concentraţie c_0 cu un solvent pur, şi dacă suprafaţa de separaţie are mărimea F, pe baza relaţiei (14.10) poate fi determinată cantitatea de substanţă Q care trece, în intervalul de timp T, din soluţie în solventul pur. Pentru Q găsim

$$Q = \frac{F c_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{DT}.$$

Dacă prin măsurători se determină Q şi F şi dacă se cunoaşte c_0 din această ecuaţie, se poate determina D.

C) Soluţia problemei *B)* dă totodată şi soluţia problemei următoare.

Fundul unui cilindru este format dintr-o substanţă care se dizolvă în solventul de deasupra. În momentul $t = 0$ solventul nu conţine încă

substanță dizolvată. Problema este de a determina funcția $c_2(x, t)$. În acest caz, într-un interval de timp foarte mic, în jurul corpului solid se formează o soluție saturată și această stare se menține în tot timpul pro-

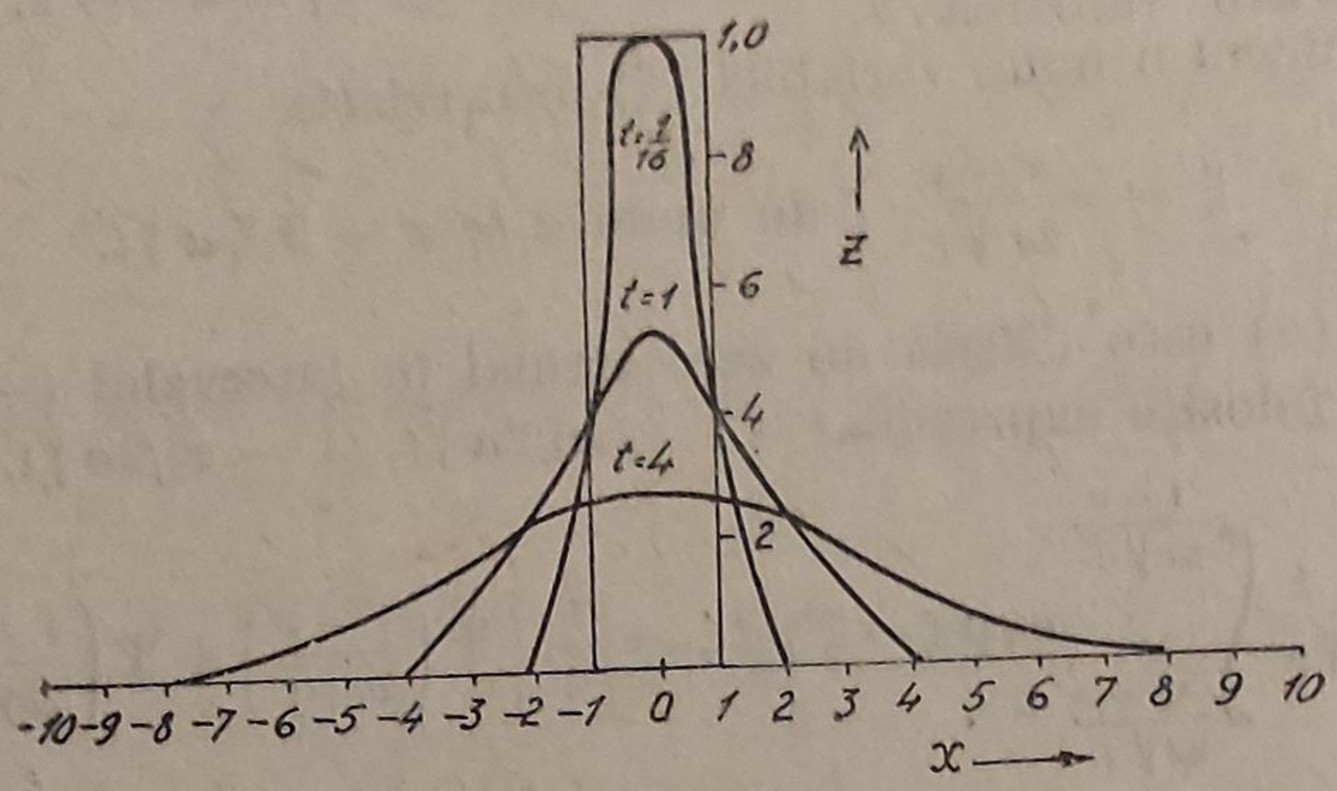


Fig. 88. — Dependența lui z de x pentru diferite valori ale lui t.

cesului de dizolvare. Problema este deci de a căuta o soluție a ecuației diferențiale (14.2) pentru cazul cînd $c_2(x, 0) = 0$ pentru $x > 0$, și $c_2(0, t) = c_s$.

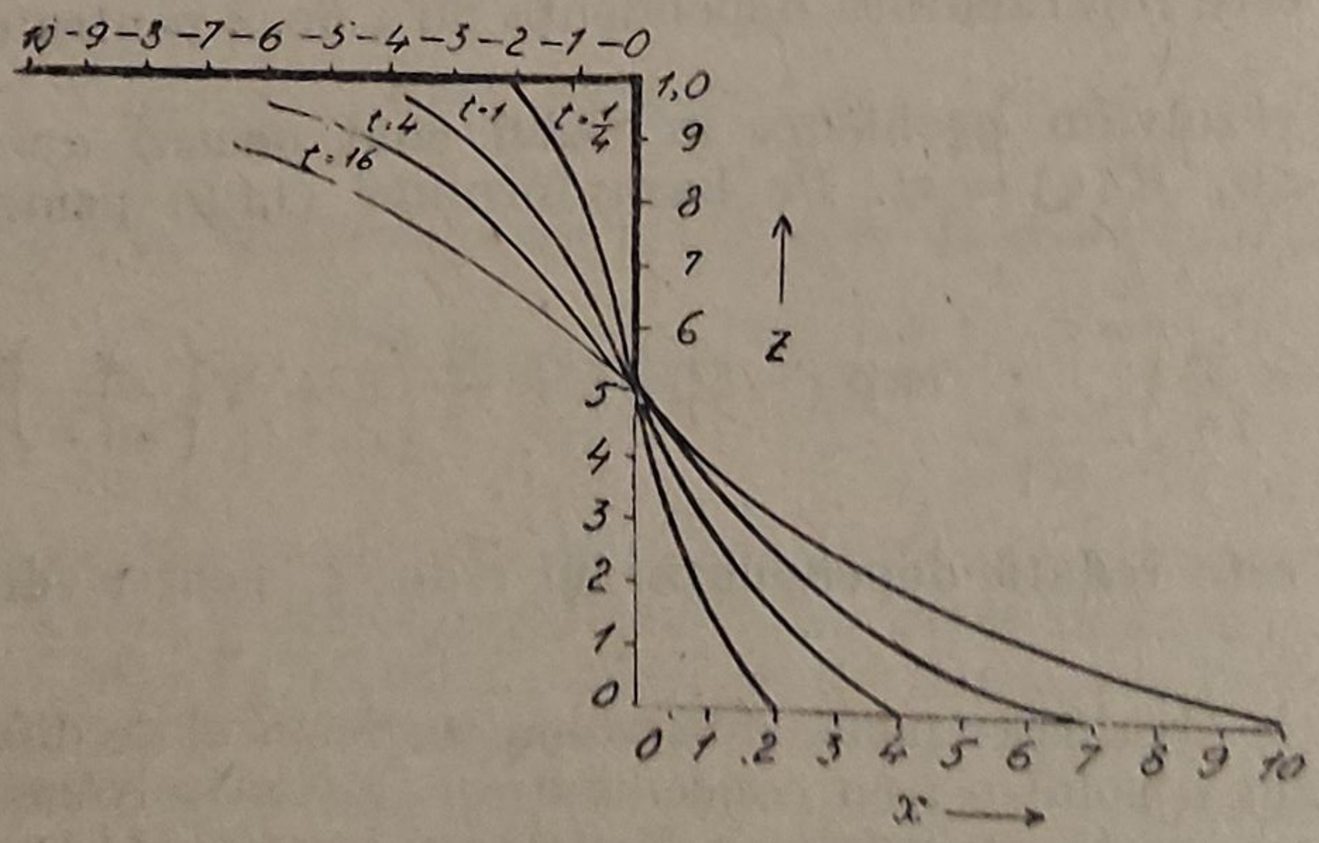


Fig. 89. — Dependența lui z de x pentru diferite valori ale lui t.

Avînd în vedere cele stabilite la punctul *B)* și diagrama din figura 89 se poate scrie

$$c_2 = c_s \left[1 - \Psi\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}}\right)\right].$$

D) Fie T_0, temperatura unui corp nemărginit în fiecare punct al corpului cu excepția unui interval mic în jurul punctului $x = 0$. Presupunem

că în acest punct produsul $T(0,0)\,d\alpha$ are valoarea 1. După cum am văzut în cele precedente, soluția problemei este dată de funcția

$$T = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right) + T_0 .$$

Să examinăm cum variază temperatura cu timpul într-un punct al spațiului, presupunînd că direcția de propagare este direcția axei x. Deoarece pentru t foarte mici sau foarte mari $T = T_0$, dacă $T(0,0) > T_0$, $T - T_0$ are întotdeauna valoare pozitivă. Din acest fapt reiese că pentru o valoare bine determinată a lui t, temperatura are valoare maximă. Să calculăm valoarea t_{max}. Pentru $t = t_{max}$ avem ecuația

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -T\left(\frac{1}{2t_{max}} - \frac{x^2}{4a^2 t_{max}^2}\right) = 0,$$

de unde

$$x^2 = 2a^2 t_{max}, \quad t_{max} = \frac{x^2}{2a^2} .$$

E. Într-un cilindru cu secțiunea de 1 cm², substanța dizolvată în momentul inițial este concentrată pe fundul vasului pînă la înălțimea dh. Fie c_0 concentrația în acest spațiu. În acest caz, funcția c_2 este dată de o funcție de forma

$$c_2 = \frac{c_0\, dh}{2\sqrt{D\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Probabilitatea ca o particulă la momentul t să se afle în spațiul dintre planul la înălțimea x și planul la înălțimea $x + dx$ este

$$w\,dx = \frac{c_2\,dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} c_2\,dx} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx.$$

Să calculăm valoarea medie a lui x^2 (x este înălțimea la care a ajuns particula în decursul mișcării). Pentru această mărime găsim

$$x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 w(x)\,dx = \frac{4\,Dt}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2)\,\xi^2 d\xi = 2Dt.$$

§ 14.4. CORPURI LIMITATE DE UN PLAN

A) Să rezolvăm problema cu următoarele condiții pentru $t = 0$, $z = R(x)$ și pentru t arbitrar și $x = 0$, $z = 0$.

Soluția problemei poate fi dată în felul următor: încercăm să „prelungim" funcția $R(x)$ și în domeniul în care $x < 0$. Aceasta este posibil dacă se ia

$$R(-x) = -R(x).$$

În acest caz, pentru $x = 0$ avem $R = 0$. Pentru această funcţie iniţială integrala ecuaţiei este

$$z = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_0^\infty R(\alpha) \left\{ \exp\left[-\frac{(\alpha - x)^2}{4a^2 t} \right] - \exp\left[-\frac{(\alpha + x)^2}{4a^2 t} \right] \right\} d\alpha.$$

Se vede că această funcţie satisface condiţia $z(0, t) = 0$.

Dacă se introduce variabila ξ găsim

$$z = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^\infty R(2\xi a\sqrt{t} + x) \exp(-\xi^2)\, d\xi -$$

$$- \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^\infty R(2\xi a\sqrt{t} - x) \exp(-\xi^2)\, d\xi. \qquad (14.11)$$

În practică ne întîlnim cu această problemă de exemplu în cazul cînd un corp se răceşte şi pentru răcire se foloseşte un curent de lichid cu temperatură constantă.

În cazul cînd temperatura iniţială a corpului nu variază cu locul şi este egală cu T_0, din relaţia (14.11) obţinem

$$T = T_0 \Psi\left(\frac{x}{2a\sqrt{t}} \right), \text{ pentru } x \geqslant 0.$$

B) Este interesant de a studia problema cînd un corp mărginit pe de o parte este în contact cu un mediu în care căldura se propagă prin radiaţie. În acest caz, pentrù suprafaţa de separare trebuie să avem

$$k \frac{\partial z}{\partial x} = hz. \qquad (14.12)$$

Să încercăm şi în acest caz să prelungim funcţia $R(x)$ pentru valori negative ale lui x. Să presupunem că am rezolvat această problemă. În acest caz putem scrie

$$z = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_0^\infty \left[R(\alpha) \exp\left(-\frac{(\alpha - x)^2}{4a^2 t} \right) + R(-\alpha) \exp\left(-\frac{(\alpha + x)^2}{4a^2 t} \right) \right] d\alpha. \qquad (14.13)$$

Pornind de la această funcţie găsim

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_0^\infty [R(\alpha) - R(-\alpha)] \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2 t} \right) \frac{\alpha d\alpha}{2a^2 t}, \qquad (14.14)$$

şi

$$z(0,t) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_0^\infty [R(\alpha) + R(-\alpha)] \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2 t} \right) d\alpha. \qquad (14.15)$$

Să notăm expresia $R(\alpha) - R(-\alpha)$ cu $D(\alpha)$. În acest caz, pentru integrala care figurează în partea a doua a relaţiei (14.14), avem

$$\frac{1}{2a^2t}\int_0^\infty \alpha D(\alpha)\exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2l}\right)d\alpha = -D(\alpha)\exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2l}\right)\Bigg|_0^\infty +$$

$$+\int_0^\infty D'(\alpha)\exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2l}\right)d\alpha = D(0) + \int_0^\infty D'(\alpha)\exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2l}\right)d\alpha.$$

Dacă se presupune că în punctul $x = 0$, $R(x)$ este o funcţie continuă, avem $D(0) = 0$. Deoarece trebuie să avem

$$k\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x=0} = h\,z(0,\ t),$$

folosind relaţiile de mai sus ajungem la identitatea

$$\frac{1}{2a\sqrt{\pi t}}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2t}\right)\frac{d}{d\alpha}\left[R(\alpha) - R(-\alpha)\right]d\alpha =$$

$$= \frac{h}{k}\frac{1}{2a\sqrt{\pi t}}\int_0^\infty \left[R(\alpha) + R(-\alpha)\right]\exp\left(-\frac{\alpha^2}{4a^2t}\right)d\alpha.$$

Pentru ca această identitate să aibă loc, funcţia $R(-\alpha) = R^*$ trebuie să satisfacă ecuaţia diferenţială

$$\frac{dR^*}{d\alpha} + \frac{h}{k}R^* = R'(\alpha) - \frac{h}{k}R(\alpha).$$

Această ecuaţie are întotdeauna soluţie, prin urmare poblema de prelungire a funcţiei R poate fi rezolvată.
Avînd în vedere, că pentru $x=0$, $R^*(0) = R(0)$, în cazul cînd $R = R_0$ (unde R_0 este o constantă) găsim

$$R(-\alpha) = R_0\left[2\exp\left(-\frac{h}{k}\alpha\right) - 1\right].$$

Înlocuind această funcţie în relaţia (14.13) obţinem

$$z = \frac{R_0}{2a\sqrt{\pi t}}\left\{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{(\alpha-x)^2}{4a^2t}\right)d\alpha - \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(\alpha+x)^2}{4a^2t}\right)d\alpha + \right.$$

$$\left. + 2\int_0^\infty \exp\left[-\frac{(\alpha+x)^2}{4a^2t} - \frac{h}{k}\alpha\right]d\alpha\right\}. \qquad (14.16)$$

C) În analogie cu problema de la punctul *B*) se poate rezolva o problemă referitoare la difuzie. Să studiem difuzia substanţei printr-o diafragmă. Să notăm concentraţia substanţei în partea întîi cu c_1 şi în partea a doua cu c_2. În starea iniţială avem $c_1 = c_0$, $c_2 = 0$.

Mărimea vectorului de densitate de curent în diafragmă este proporţională cu diferenţa de concentraţie $c_1 - c_2$. Deoarece mărimea vectorului densitate de curent este o funcţie continuă, trebuie să avem

$$D\frac{\partial c_1}{\partial x} = D^*(c_1 - c_2) = D\frac{\partial c_2}{\partial x}. \tag{14.17}$$

Dacă volumele lichidelor din cele două părţi sînt egale, avem relaţia

$$c_2(-x, t) + c_1(x, t) = c_0.$$

Avînd în vedere această relaţie, condiţiile de sub (14.17) pot fi înlocuite prin relaţia

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{D^*}{D}(2c_1 - c_0).$$

Această relaţie poate fi adusă la forma de sub (14.12). Dacă $2c_1 - c_0$ se notează cu z, a^2 se înlocuieşte cu D, iar $2D^*/D$ cu h/k, găsim tocmai relaţia de sub (14.12). Funcţia z astfel construită satisface ecuaţia (14.2). Deci rezolvarea se dă în mod cu totul asemănător ca în cazul B). Dacă efectuăm toate calculele (sau transcriem soluţia găsită în cazul B), avînd în vedere că lui z îi corespunde $2c_1 - c_0$ etc.) găsim

$$c_1 = \frac{c_0}{2}\left\{\Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{4D^{*2}}{D}t + \frac{2D^*}{D}x\right)\left[1 - \Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{2D^*}{\sqrt{D}}\sqrt{t}\right)\right]\right\} + \frac{c_0}{2}.$$

D) Să căutăm integrala ecuaţiei diferenţiale (14.2) care satisface condiţiile

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x=0} = 0, \text{ şi } z(x, 0) = R(x). \tag{14.18}$$

Rezolvarea poate fi dată, avînd în vedere că această problemă este un caz particular al problemei B). Deci folosind funcţia (14.16) se poate da integrala ecuaţiei diferenţiale şi pentru acest caz. Dar putem proceda şi altfel. Funcţia $R(x)$ poate fi prelungită pentru $x<0$. Avem relaţia

$$R(x) = R(-x).$$

Dacă această egalitate are loc este satisfăcută prima condiţie (14.18). Folosind relaţia (14.9) pentru integrala ecuaţiei găsim

$$z = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}}\int_0^\infty R(\alpha)\left\{\exp\left[-\frac{(\alpha - x)^2}{4a^2t}\right] + \exp\left[-\frac{(\alpha + x)^2}{4a^2t}\right]\right\}d\alpha =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^\infty R(2\xi a\sqrt{t} + x)\exp(-\xi^2)\,d\xi +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^\infty R(2\xi a\sqrt{t} - x)\exp(-\xi^2)\,d\xi. \tag{14.19}$$

Dacă în momentul $t = 0$, $R(x)$ este egal cu zero afară de un strat îngust din apropierea planului $x = 0$, astfel ca pentru acest strat $F(\alpha)\, d\alpha = 1$, din ecuaţia (14. 19) găsim

$$z = \frac{1}{a\sqrt{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right).$$

Am găsit deci o valoare dublă faţă de cazul cînd corpul este nemărginit. Aceasta se datoreşte faptului că, în acest caz, avem un curent numai într-o singură direcţie.

§ 14.5. CORPURI LIMITATE DE DOUĂ PLANE

A) Să rezolvăm ecuaţia diferenţială (14.2) pentru următoarele condiţii :

$$\text{pentru } t = 0 \text{ avem } z(x, 0) = R(x),$$
$$\text{,, } x = 0 \text{ ,, } z(0, t) = 0,$$
$$\text{,, } x = b \text{ ,, } z(b, t) = g.$$

Problema poate fi rezolvată căutînd integrala ecuaţiei ca o sumă de două funcţii,

$$z = z_1 + z_2.$$

Funcţia z_2 satisface condiţiile : pentru $t = 0$ şi $0 < x < b$, $z_2 = 0$ şi pentru t arbitrar $z_2(0, t) = 0$, $z_2(b, t) = g$.

Funcţia z_1 satisface următoarele condiţii : pentru $t = 0$, $z_1 = R(x)$ şi pentru t arbitrar avem : $z_1(0, t) = z_1(b, t) = 0$.

Să ne ocupăm mai întîi cu determinarea funcţiei z_1. Am văzut că funcţia

$$F = \exp(-a^2 w^2 t) \sin wx \tag{14.20}$$

este o soluţie particulară a ecuaţiei (14.2) . Să dăm funcţia z_1 ca o sumă de două funcţii. Soluţia particulară (14.20) satisface condiţia ca pentru $x = 0$ şi t arbitrar valoarea funcţiei să fie zero. Condiţia ca $z_1 = 0$ pentru t arbitrar şi $x = b$ e îndeplinită, dacă $w = n\pi/b$, unde n poate avea valorile 1, 2, 3,... Suma mai multor integrale particulare este tot o integrală a ecuaţiei. Deci z_1 poate fi dat printr-o sumă

$$z_1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\frac{a^2 n^2 \pi^2}{b^2} t\right) \sin \frac{n\pi}{b} x. \tag{14.21}$$

Deoarece pentru $t = 0$ trebuie să avem $z_1(x, 0) = R(x)$, avem ecuaţia

$$z_1(x, 0) = R(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin \frac{n\pi}{b} x.$$

Pentru A_n găsim

$$A_n = \frac{2}{b}\int_0^b R(\xi)\sin\frac{n\pi}{b}\,\xi d\xi.$$

Dacă se introduce expresia lui A_n în expresia funcției (14.21) găsim

$$z_1 = \frac{2}{b}\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{an\,\pi}{b}\right)^2 t\right]\sin\frac{n\pi x}{b}\int_0^b R(\xi)\,\sin\frac{n\pi}{b}\xi\,d\xi. \qquad (14.22)$$

Pentru cazul special cînd $R(x) = R_0$ (R_0 este o constantă) avem

$$z_1 = \frac{4R_0}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{a(2n+1)\,\pi}{b}\right)^2 t\right]\sin\frac{(2n+1)\,\pi\,x}{b}\cdot\frac{1}{2n+1}.$$

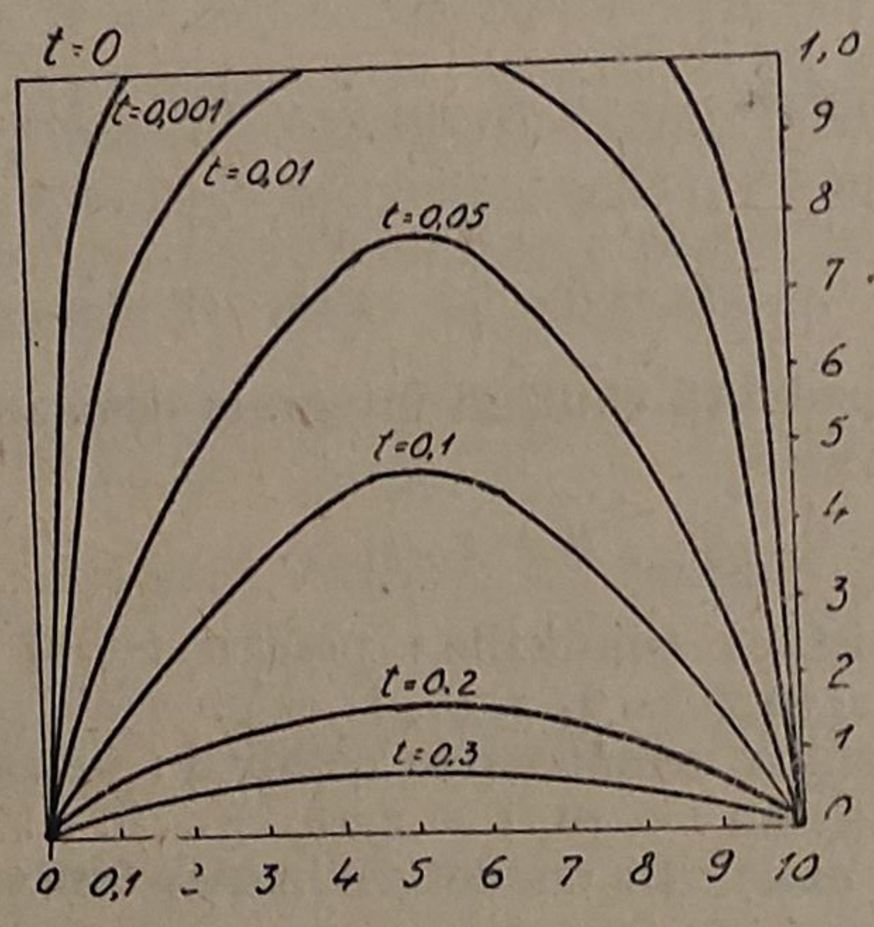


Fig. 90. — Dependența lui z_1 de x, pentru diferite valori ale lui t.

În figura 90 este dată dependența lui z_1 de x pentru diferite valori ale lui t.

Să rezolvăm problema referitoare la z_2. Se vede imediat că funcția $z_2' = \frac{g}{b}x$ satisface condițiile de limită și ecuația diferențială, dar nu satisface condiția inițială. Din acest motiv să căutăm pe z_2 ca sumă a două funcții: $z_2 = z_2' + z_2''$. Se vede că z_2'' trebuie să satisfacă următoarele condiții: $z_2''(0, t) = z_2''(b, t) = 0$, $z_2''(x, 0) = -\frac{g}{b}x$. Funcția z_2'' poate fi dată cu ajutorul ecuației (14.22). Avem deci

$$z_2'' = -\frac{2g}{b^2}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{an\,\pi}{b}\right)^2 t\right]\sin\frac{n\pi x}{b}\int_0^b \xi\,\sin\frac{n\pi\,\xi}{b}\,d\xi.$$

Integrala din partea a doua a ecuației are valoarea

$$(-1)^{n+1}\frac{b^2}{n\pi}.$$

Avînd în vedere acest fapt pentru z_2 găsim

$$z_2 = g\left\{\frac{x}{b} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{1}{n}\exp\left[-\left(\frac{an\pi}{b}\right)^2\right]\sin\frac{n\pi}{b}x\right\}.$$

Suma funcțiilor z_1 și z_2 ne dă funcția căutată.

B) Să rezolvăm problema pentru cazul cînd cele două plane înconjurătoare sînt pereți izolatori, deci nu lasă să treacă nici curent de materie, nici curent de mișcare termică. Pentru acest caz avem condițiile inițiale

$$z(x, 0) = R(x) \text{ și } \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x=b} = 0.$$

O soluție particulară care satisface condițiile

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{x=b} = 0$$

este

$$\exp\left[-\left(\frac{an\pi}{b}\right)^2 t\right]\cos\frac{n\pi x}{b},$$

unde n poate lua valorile 0,1,2,3,... Dacă procedăm la fel ca și la căutarea funcției z_1 în cazul problemei *A* din acest paragraf obținem următorul rezultat final:

$$z = \frac{2}{b}\left\{\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{an\pi}{b}\right)^2 t\right]\cos\frac{n\pi x}{b}\int_0^b R(\xi)\cos\frac{n\pi\xi}{b}d\xi + \frac{1}{2}\int_0^b R(\xi)\,d\xi\right\}. \tag{14.23}$$

În cazul că $R(x) = R_0$ în intervalul $0<\xi<h$ și $R(x)=0$ pentru $h<\xi<b$, din ecuația (14.23) obținem

$$z = R_0\left\{\frac{h}{b} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\exp\left[-D\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 t\right]\cos\frac{n\pi}{b}x\sin\frac{n\pi h}{b}\right\}.$$

Se vede că pentru valori t foarte mari avem

$$\lim_{t\to\infty} z = R_0\frac{h}{b}.$$

Prin urmare după un interval de timp destul de mare sistemul va deveni omogen.

§ 14.6. UN EXEMPLU PENTRU CAZUL CÎND STAREA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR VARIAZĂ ÎN TIMP

Să presupunem că sistemul se compune din corpul 1, care este în contact cu un rezervor (corpul 2). Considerăm corpul 1 cu un volum aşa de mic încît în interiorul corpului în fiecare moment temperatura nu variază. Să presupunem că temperatura corpului 2 variază în mod periodic în jurul unei temperaturi T_0,

$$T_2 = T_0 + T_m \cos \omega t.$$

Schimbul de energie, care are loc într-o unitate de timp între corpurile 1 şi 2, este proporţional cu diferenţa de temperatură între corpurile 1 şi 2. Dacă capacitatea calorică a corpului 1 este C_1 avem ecuaţia

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} + kT_1 = kT_0 + kT_m \cos \omega t.$$

Să notăm diferenţa de temperatură $T_1 - T_0$ cu ϑ. Pentru ϑ avem ecuaţia diferenţială

$$\frac{C_1}{k} \frac{d\vartheta}{dt} + \vartheta = T_m \cos \omega t.$$

Soluţia ecuaţiei diferenţiale este funcţia

$$T_1 = A \cos (\omega t - \varphi) + A_0 \exp\left(-\frac{k}{C_1} t\right), \qquad (14.24)$$

unde A_0 este o constantă, iar A şi φ sînt date de relaţiile

$$A = \frac{T_m}{\sqrt{1 + \left(\frac{C_1 \omega}{k}\right)^2}}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{C_1 \omega}{k}.$$

Constanta A_0 poate fi determinată dacă cunoaştem temperatura iniţială a corpului 1. Fie această temperatură T_0. În acest caz avem

$$T_0 = A \cos \varphi + A_0.$$

Pentru valori foarte mari ale lui t membrul al doilea din partea a doua a ecuaţiei (14.24) practic se anulează, şi T_1 va fi dat de

$$T_1 = A \cos (\omega t - \varphi).$$

Aceasta înseamnă că pentru valori mari ai lui t, T_1 variază în mod periodic. Frecvenţa variaţiei este aceeaşi ca pentru corpul 2, dar amplitudinile şi unghiurile de fază (A şi φ) sînt diferite.

Sînt interesante două cazuri particulare:
1) Dacă

$$\omega \frac{C_1}{k} \ll 1, \qquad A = T_m, \qquad \operatorname{tg} \varphi = 0, \text{ sau } \varphi = 0.$$

Prin urmare în acest caz temperatura corpului 1 este egală cu temperatura corpului 2 în fiecare moment.

2) Dacă

$$\omega \frac{C_1}{k} \gg 1 \text{ găsim } A = \frac{k T_m}{\omega C_1}, \operatorname{tg} \varphi = \infty, \text{ sau } \varphi = \frac{\pi}{2}.$$

În acest caz există între variațiile de temperatură o diferență de fază de mărimea $\pi/2$.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Fourier, *Analitische Theorie der Wärme.* Berlin, 1884.
2. G. Kirchhoff, *Vorlesungen über die Theorie der Wärme.* Leipzig, 1894.
3. H. Poincaré, *Théorie analytique de la propagation de la chaleur.* Paris, 1901.
4. H. Gröber, *Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges.* Berlin. 1921.
5. H. S. Carslaw, *Introduction to the Mathematical theory of the Conduction of Heat in Solids.* London, 1921.
6. J. Boussinesq, *Theorie analytique de la chaleur.* Vol I şi II, Paris, 1933.
7. Ph. Frank, R. von Mises. *Differentialgleichungen der Physik.* Vol. II,. Braunschweig, 1935, p. 526–626.
8. М. А. Михеев, *Основы теплопередачи.* Москва-Ленинград, 1949.

ERATĂ

Pag.	rîndul sau formula	în loc de:	se va citi:
122	11	(4.33)	(4.34)
129	7 de jos	al ecuației este	al ecuației, pentru $T \to 0$, este
145	4	$\ldots = -T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T'^2}\right)_p dp.$	$\ldots = -T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp.$
145	1 de jos	$\ldots\int_0^{p'} \frac{R}{p'}\left[\left(\ldots\right.\right.$	$\ldots\int_0^{p'} \frac{R}{p'}\left[T'\left(\ldots\right.\right.$
167	(6.43)	$\Delta T_f = i\,\Delta T_l^{\mathrm{id}}$,	$\Delta T_f = i\,\Delta T_f^{\mathrm{id}}$,
205	(7.8)	$\ldots = -\frac{\Delta V}{\nu F T}$.	$\ldots = -\frac{V}{\nu F}$.
216	15	$\ldots\left[\left(\frac{\partial U_{\mathfrak{S}}}{\partial S}\right)_T - \gamma\right] d\mathfrak{S} + \ldots$	$\ldots\left[\left(\frac{\partial U_{\mathfrak{S}}}{\partial \mathfrak{S}}\right)_T - \gamma\right] d\mathfrak{S} + \ldots$
229	6 de jos	Bernoulli	l'Hospital
243	3	$\ldots + p d_{ik}$,	$\ldots + p\delta_{ik}$,
265	3	$X_U = \ldots$	$Y_U = \ldots$
277	10	$\zeta = \mu/N$	$\zeta = \mu_e/N$